

(19)

Deutsches  
Patent- und Markenamt

(10) DE 100 08 367 B4 2014.08.28

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 100 08 367.6

(22) Anmelddetag: 23.02.2000

(43) Offenlegungstag: 31.08.2000

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 28.08.2014

(51) Int Cl.: C07D 211/94 (2006.01)

C07D 401/06 (2006.01)

C07D 401/14 (2006.01)

C07D 493/10 (2006.01)

C07D 493/20 (2006.01)

C07D 401/04 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

C09D 5/32 (2006.01)

Innerhalb von neun 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:

257711	25.02.1999	US
315704	20.05.1999	US

(73) Patentinhaber:

Ciba Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

Maiwald Patentanwaltsgesellschaft mbH, 80335,  
München, DE

(72) Erfinder:

Galbo, James Peter, Wingdale, N.Y., US; Capocci, Gerald Anthony, Greenwich, Conn., US; Cliff, Nancy Nase, Ringwood, N.J., US; Detlefsen, Robert Edward, Putnam Valley, N.Y., US; Difazio, Michael Peter, Mobile, Ala., US; Ravichandran, Ramanathan, Nanuet, N.Y., US; Solera, Peter Shelsey, Suffern, N.Y., US; Grace, Henry Clanton, Satsuma, Ala., US; Kuell, Christopher, Danbury, Conn., US

(56) Ermittelter Stand der Technik:  
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: Hydroxy-substituierte N-Alkoxy gehinderte Amine

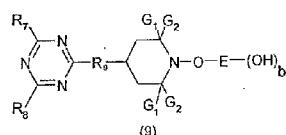
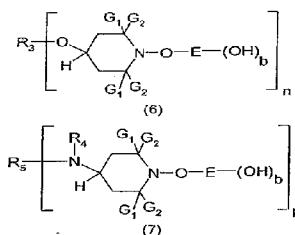
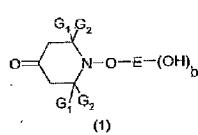
(57) Hauptanspruch: 1-Alkoxy-subsituiertes gehindertes Amin der Formeln

worin

G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, oder G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> zusammen Pentamethylen darstellen;

E ein gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylen mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenylen mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert mit Phenyl oder mit Phenyl, das mit einer oder zwei Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, darstellt;

b 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass b nicht die Anzahl der Kohlenstoffatome in E übersteigen darf, und wenn b 2 oder 3 ist, jede Hydroxylgruppe an ein anderes Kohlenstoffatom von E gebunden ist; ...



(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE 198 23 282 A1  
EP 0 155 912 A2  
EP 0 634 399 A1  
EP 0 845 458 A1

Craig J. Hawker, George G. Barclay, Julian  
Dao: Radical Crossover in Nitroxide Mediated  
"Living" Free Radical Polymerizations. In: Journal  
American Chemical Society, 118, 1996, 11467-  
11471.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft gehinderte Aminverbindungen, die an dem N-Atom durch N-Alkoxyeinheiten, die eine bis drei Hydroxylgruppen enthalten, substituiert sind. Diese Materialien sind besonders wirksam beim Stabilisieren von Polyolefinen, insbesondere thermoplastischen Polyolefinen, gegen die verschlechternden durch Oxidation, Wärme (thermisch) und durch aktinische Strahlung bedingten Einflüsse. Die Verbindungen sind ebenfalls beim Stabilisieren von Säure-katalysierten und bei Umgebungsbedingungen gehärteten Beschichtungssystemen wirksam.

### Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Zum Abfangen von Radikalen mit mittigem Kohlenstoff, die von Methanol, Ethanol, Isopropanol und sec-Butanol gebildet wurden, wurden 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetra-methylpiperidin und 4-Oxo-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin verwendet, vergleiche S. Nigam et al., J. Chem. Soc., Trans. Faraday Soc. 1, 1976, 72, 2324 und K.-D. Asmus et al., Int. J. Radiat. Biol., 1976, 29, 211.

**[0003]** Das US-Patent Nr. 5 627 248 und die Europäische Patentanmeldung Nr. 135 280 A2 beschreiben difunktionelle bzw. monofunktionelle lebende radikalische Polymerisationsstarter, wobei einige davon gehinderte Aminether, die mit Hydroxygruppen substituiert sind, enthalten. Diese Verbindungen unterscheiden sich wesentlich in Struktur und Eigenschaften von den vorliegenden Verbindungen.

**[0004]** Die Europäische Patentanmeldung Nr. 427 672 A1 und das US-Patent Nr. 4 972 009 erwähnen, jedoch nicht beispielhaft, Hydroxylamin- bzw. Nitronstrukturen, wobei einige davon C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxy-substituierte 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate enthalten. Solche Strukturen liegen außerhalb des Schutzmanganges der vorliegenden Erfindung.

**[0005]** Das US-Patent Nr. 5 204 473 beschreibt gehinderte N-Kohlenwasserstoffoxy-Aminderivate, die ausschließlich aus organischen Verbindungen, die nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome enthalten, hergestellt werden. Solche Verbindungen unterscheiden sich strukturell stark von den vorliegenden Verbindungen.

**[0006]** Das US-Patent Nr. 5 004 770 beschreibt gehinderte Aminverbindungen, die an dem N-Atom mit Alkoxyeinheiten substituiert sind, wobei die Alkoxygruppen selbst unsubstituiert sind. Diese Verbindungen sind besonders in Polymeren, einschließlich Polybutadien, Polystyrol, ABS, Polyacetal, Polyamid, Polyester, Polyurethan und Polycarbonat, verwendbar.

**[0007]** Das US-Patent Nr. 5 096 950 beschreibt ebenfalls gehinderte Aminverbindungen, die an dem N-Atom mit Alkoxyeinheiten substituiert sind, wobei die Alkoxygruppen selbst unsubstituiert sind. Diese Verbindungen erwiesen sich in Polyolefinen als verwendbar.

**[0008]** Die vorliegenden Verbindungen sind N-Alkoxy-substituierte Derivate von 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinen, worin die Alkoxygruppe mit einer bis drei Hydroxyeinheiten substituiert ist. Die vorliegenden Verbindungen umfassen ebenfalls N-Alkoxy-überbrückte Derivate der 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidine, worin die Alkoxyeinheit, die mit einer bis drei Hydroxygruppen substituiert ist, von zwei gehinderten Aminmoleküle geteilt wird. Die freien Hydroxyeinheiten dieser Verbindungen können mit Carbonsäuren, Säurechloriden oder Estern unter Bildung einfacher Ester oder Polyester, oder mit Isocyanaten unter Bildung von Urethanen oder Polyurethanen umgesetzt werden.

**[0009]** Die vorliegenden Verbindungen sind aufgrund von ihrer geringen Basizität, die sie mit den, in den zwei vorstehend erwähnten Patenten angeführten, einfachen unsubstituierten N-Alkoxyverbindungen teilen, von besonderem Wert bei der Stabilisierung von Poly-olefinen und Kraftfahrzeugbeschichtzungszusammensetzungen, bei denen die Wirkung der basischen gehinderten Aminstabilisatoren aufgrund der Wechselwirkung mit dem Polymersubstrat oder dem zum Härteln eines solchen Substrats benötigten sauren katalytischen Systems wesentlich vermindert ist.

**[0010]** Beispiele für Polyolefinzusammensetzungen, in denen die vorliegenden Verbindungen wirksam sind, schließen flammverzögernde Polyolefine, worin saure Reste aus der Zersetzung der halogenierten flammverzögernden Mittel gehinderte Amine, die keine Gruppe N-OR aufweisen, deaktivieren, Gewächshausfolien und landwirtschaftliche Mulchfolien, worin die sauren Reste von Pestiziden die Wirkung der "normalen" gehinderten Aminstabilisatoren stören und thermoplastische Polyolefine, worin Pigmentwechselwirkungen mit basischen gehinderten Aminstabilisatoren bei den Anstrichen der Substratoberflächen stören, ein. Beispiele für

Beschichtungszusammensetzungen, in denen die vorliegenden Verbindungen wirksam sind, schließen Melamin-vernetzte wärmehärtbare Acrylharze ein, die unter Verwendung starker Säuren, die mit den basisch gehinderten Aminstabilisatoren in Wechselwirkung treten, gehärtet werden. Die vorliegenden Verbindungen sind ebenfalls wirksam in Acryl-, Alkyd- oder Polyesterharzen mit Isocyanat-Vernetzungsmitteln und in Epoxidharzen mit Carbonsäure-, Anhydrid- oder Amin-Vernetzungsmitteln.

**[0011]** Somit werden die vorliegenden Verbindungen vorteilhafterweise in Zusammensetzungen, die ebenfalls Costabilisatoren, Flammverzögerungsmittel (z. B. Tris(3-brom-2,2-bis(brommethyl)propyl)phosphat, Decabromdiphenyloxid, Ethylenbis(tetrabromphthalimid) oder Ethylenbis(dibromnorbomandicarboximid)), Katalysatoren (z. B. Säuren, wie Toluolsulfonsäure, Metalltrocknungsmittel oder Amine) oder Füllstoffe einschließen oder bei landwirtschaftlichen Applikationen, worin Pestizide mit dem stabilisierten Polymer in Kontakt kommen, verwendet. Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, worin Komponente (a) Polypropylen, Polyethylen, thermoplastisches Polyolefin (TPO), ABS oder Polystyrol mit hoher Schlagzähigkeit (HIPS) ist, und Komponente (b) ein wirksames synergistisches Gemisch von

- (i) einer Verbindung der Formel (1) bis (30); und
- (ii) einem Flammverzögerungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den halogenierten, Phosphor-, Bor-, Silizium- und Antimonverbindungen, Metallhydroxiden, Metallhydraten, Metalloxiden und Gemischen davon, ist.

**[0012]** Während die unsubstituierten Verbindungen N-OR, die in US-Patenten Nrn. 5 004 770 und 5 096 950 beschrieben werden, ebenfalls in den im vorstehenden Absatz beschriebenen Zusammensetzungen gut abschneiden, unterscheiden sich die vorliegenden Verbindungen deutlich in sowohl Struktur als auch Leistung von den Verbindungen des Standes der Technik aufgrund der Gegenwart der einen bis drei freien Hydroxygruppen, die an der N-Alkoxyeinheit vorliegen. Diese Hydroxylgruppen in den vorliegenden Verbindungen stellen die Verbindungen mit ausgezeichneten antistatischen Eigenschaften, Verträglichkeit in polareren Umgebungen, wie bei wassergetragenen Kraftfahrzeugbeschichtungssystemen auf Polyurethanbasis und beim Stabilisieren mit Anstrich versehener Kraftfahrzeugteile aus thermoplastischem Polyolefin, aus.

**[0013]** Die vorliegenden Verbindungen sind besonders geeignet zum

- (a) Bereitstellen ausgezeichneter Verträglichkeit in Polycarbonaten und Polycarbonat/ABS-Gemischen, verglichen mit den Verbindungen N-OE des Standes der Technik; und
- (b) Bereitstellen ausgezeichneter Verträglichkeit in Polyestern und Polyamiden, verglichen mit den Verbindungen N-OE des Standes der Technik.

#### Aufgaben der Erfindung

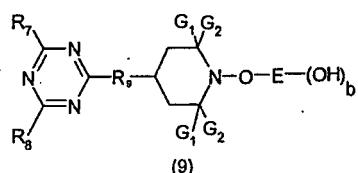
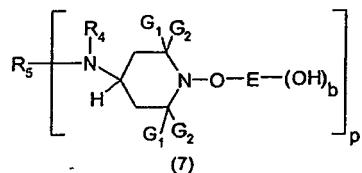
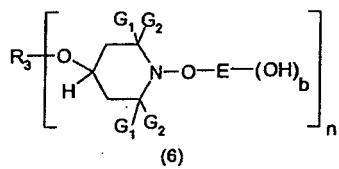
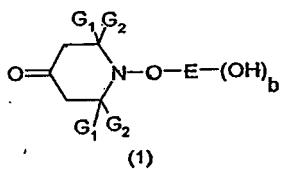
**[0014]** Es gibt zwei Aufgaben der vorliegenden Erfindung, nämlich:

1. Neue Verbindungen, die an der 1-Stellung des gehinderten Amins eine Einheit -O-E-OH aufweisen, worin die OH-Gruppe bedeutende Eigenschaften bereitstellt;
2. durch die vorstehend beschriebenen neuen Verbindungen stabilisierte Zusammensetzungen; und
3. ein Syntheseeverfahren für die neuen Verbindungen.

#### Ausführlichere Offenbarung

**[0015]** Erfindungsgemäß sind 1-Alkoxy-substituierte gehinderte Amine gemäß Anspruch 1 sowie Zusammensetzungen gemäß Anspruch 6. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren gemäß Ansprüchen 11 und 13 sowie die Verwendung gemäß Anspruch 12. Die weiteren abhängigen Ansprüche stellen bevorzugte Ausführungsformen dar.

**[0016]** Die Erfindung betrifft ein 1-Alkoxy-substituiertes gehindertes Amine der Formeln



worin

$G_1$  und  $G_2$  unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, oder  $G_1$  und  $G_2$  zusammen Pentamethylen darstellen;

E ein gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyenyl mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenylen mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert mit Phenyl oder mit Phenyl, das mit einer oder zwei Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, darstellt;

b 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass b nicht die Anzahl der Kohlenstoffatome in E übersteigen darf, und wenn b 2 oder 3 ist, jede Hydroxylgruppe an ein anderes Kohlenstoffatom von E gebunden ist;

n 1 bis 4 ist;

wenn n 1 ist,

$R_3$  Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkoxy carbonylalkyl carbonyl mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2-Hydroxy- oder 2-(Hydroxymethyl)-substituiertes Alkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei Alkyl durch Sauerstoff unterbrochen ist, einen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen Acylrest einer cycloaliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen Acylrest einer aromatischen Säure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; wenn n 2 ist,

$R_3$  Alkylen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen zweiwertigen Acylrest einer cycloaliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen zweiwertigen Acylrest einer aromatischen Dicarbonsäure, die 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; wenn n 3 ist,

$R_3$  einen dreiwertigen Acylrest einer aliphatischen, ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Tricarbonsäure oder Tricarbaminsäure, die 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, oder einen dreiwertigen Acylrest einer aromatischen Tricarbon- oder Tricarbaminsäure, die 9 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; oder  $R_3$  einen dreiwertigen Acylrest eines Tris-(Alkylcarbaminsäure) Derivats von Cyanursäure, der 12 bis 14 Kohlenstoffatome enthält, darstellt;

wenn n 4 ist,

$R_3$  einen vierwertigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Tetracarbonsäure darstellt, oder  $R_3$  einen vierwertigen Acylrest einer aromatischen Tetracarbonsäure, die 10-18 Kohlenstoffatome enthält, darstellt;

p 1 bis 3 ist,

$R_4$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Acyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt; wenn p 1 ist,

$R_5$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Acylrest einer aliphatischen oder ungestättigten aliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen Acylrest einer cycloaliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, einen Acylrest einer aromatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt, oder  $R_4$  und  $R_5$  zusammen  $-(CH_2)_5CO-$ , Phthaloyl oder einen zweiwertigen Acylrest von Maleinsäure darstellen;

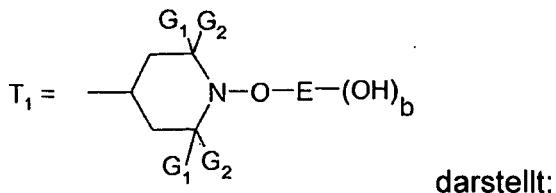
wenn p 2 ist,

$R_5$  Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen zweiwertigen Acylrest einer cycloaliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen zweiwertigen Acylrest einer aromatischen Dicarbonsäure, die 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; wenn p 3 ist,

$R_5$  einen dreiwertigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Tricarbonsäure, die 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, oder einen dreiwertigen Acylrest einer aromatischen Tricarbonsäure, die 9 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt;

$R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander Chlor, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $-O-T_1$ , Amino, substituiert mit 2-Hydroxyethyl,  $-NH(Alkyl)$  mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $-N(Alkyl)T_1$  mit Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder  $-N(Alkyl)_2$  mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen, darstellen;

$R_9$  ein zweiwertiges Sauerstoffatom darstellt, oder  $R_9$  ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit entweder Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder  $T_1$  und



mit der Maßgabe, dass in Formel (1), wenn b 1 ist, E nicht Methyl, Ethyl, 2-Propyl oder 2-Methyl-2-propyl darstellt.

**[0017]** Bevorzugt ist eine Verbindung worin  $G_1$  und  $G_2$  jeweils Methyl darstellen; und b 1 oder 2 ist, wenn b 1 ist, E-OH einen einwertigen oder zweiwertigen Rest mit mittigem Kohlenstoff, vorzugsweise gebildet aus 2-Methyl-2-propanol, 2-Propanol, 2,2-Dimethyl-1-propanol, 2-Methyl-2-butanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1-Dodecanol, 1-Octadecanol, 2-Butanol, 2-Pentanol, 2-Ethyl-1-hexanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Alkylalkohol, Phenethylalkohol oder 1-Phenyl-1-ethanol darstellen; und besonders bevorzugt E-OH aus 2-Methyl-2-propanol oder Cyclohexanol gebildet werden, wenn b 2 ist, E-OH einen einwertigen oder zweitwertigen Rest mit mittigem Kohlenstoff, vorzugsweise gebildet aus 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol oder 1,4-Cyclohexandiol, darstellen; in Formel (6) n 1–3 ist, und wenn n 1 ist,  $R_3$  Allyl, Glycidyl, Aceryloyl, Methacryloyl, Octadecanoyl, Hexadecanoyl, Tetradecanoyl, Methoxycarbonylpropionyl, Methoxycarbonylbutyryl, Methoxycarbonylpentanoyl oder Methoxycarbonylonanoyl darstellt; oder wenn n 2 ist,  $R_3$  Succinyl, Glutaryl, Adipoyl, Sebacoyl, 1,6-Hexanddicaramoyl, cis- oder trans-5-Caramoyl-1-(caramoylmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan oder Toluol-2,4-dicaramoyl darstellt; oder wenn n 3 ist,  $R_3$  1,3,5-Tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-s-triazin darstellt; in Formel (7) p 1 oder 2 ist, und wenn p 1 ist,  $R_4$  Wasserstoff darstellt und  $R_5$  Butyl darstellt; oder  $R_4$  und  $R_5$  zusammen den zweiwertigen Acylrest von Maleinsäure darstellen; oder wenn p 2 ist,  $R_4$  Wasserstoff oder Acetyl darstellt, und  $R_5$  1,6-Hexandiyil darstellt; in Formel (9)  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander Chlor, Octylamino, tert-Octylamino oder Amino, substituiert mit  $T_1$  und Ethyl, Butyl oder Dodecyl, darstellen; und  $R_9$  ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Ethyl, Butyl oder Dodecyl, darstellt.

**[0018]** Bevorzugt ist eine Verbindung worin

in Formel (6) n 1 oder 2 ist, und wenn n 1 ist,  $R_3$  Acryloyl, Methacryloyl, Glycidyl, Octadecanoyl, Hexadecanoyl, Methoxycarbonylpropionyl, Methoxycarbonylbutyryl, Methoxycarbonylpentanoyl oder Methoxycarbonylonanoyl darstellt; oder wenn n 2 ist,  $R_3$  Succinyl, Glutaryl, Adipoyl, Sebacoyl, 1,6-Hexanddicaramoyl oder

cis- oder trans-5-Carbamoyl-1-(carbamoylmethyl)-1,3,3,-trimethylcyclohexan oder Toluol-2,4-dicarbamoyl darstellt; oder wenn n 3 ist, R<sub>3</sub> 1,3,5-Tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-s-triazin darstellt; in Formel (7) p 1 oder 2 ist, und wenn p 1 ist, R<sub>4</sub> Wasserstoff darstellt und R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Butyl darstellt; oder wenn p 2 ist, R<sub>4</sub> Wasserstoff darstellt und R<sub>5</sub> 1,6-Hexandiyil darstellt; und in Formel (9) R<sub>7</sub> Chlor, Octylamino oder T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt, R<sub>8</sub> Chlor oder T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt und R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Butyl, darstellt.

**[0019]** Bevorzugt ist eine Verbindung worin G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub>, die jeweils Methyl bedeuten und E-OH aus 2-Methyl-2-propanol oder Cyclohexanol gebildet ist.

**[0020]** Bevorzugt ist eine Verbindung worin

- (a) Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]sebacat;
- (b) ein Gemisch von Bis[1-(hydroxyl-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]glutarat und Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-adipat;
- (c) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (d) Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]adipat;
- (e) Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]glutarat;
- (f) Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]succinat;
- (g) ein Gemisch von Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]glutarat und Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-succinat;
- (h) 1-(4-Octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)-2-octadecanoyloxy-2-methylpropan;
- (i) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[9-(methoxy-carbonyl)nonanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (j) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxy-carbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (k) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[3-(methoxy-carbonyl)propionyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (l) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxy-carbonyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (m) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hexadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (n) 1-(4-Hexadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)-2-hexadecanoyloxy-2-methylpropan;
- (o) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxycarbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxycarbonyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (p) Umesterungsprodukt von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit 2-Methyl-2-butanol mit Stearinsäuremethylester oder
- (q) Gemisch von 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxy-carbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxy-carbonyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

**[0021]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, umfassend

- (a) ein organisches Polymer oder Aufzeichnungsmaterial, das den nachteiligen Wirkungen von Wärme, Sauerstoff und Licht unterliegt, und
- (b) eine wirksam stabilisierende Menge von einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (1), (6), (7) und (9).

**[0022]** Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, wobei Komponente (a) ein thermoplastisches organisches Polymer, ein Beschichtungsbindemittel, ein farbphotographisches Material oder eine Druckfarbe darstellt.

**[0023]** Weiterhin bevorzugt ist eine Zusammensetzung, umfassend eine weitere Komponente, ausgewählt aus Lösungsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, Weichmachern, Antioxidantien, thixotropen Mitteln, Egalisierhilfen, weiteren Lichtstabilisatoren, Metallpassivatoren, Metalloxiden, Organophosphorverbindungen, Hydroxylaminen, UV-Absorptionsmitteln, sterisch gehinderten Aminen, Flammverzögerungsmitteln und Gemischen davon.

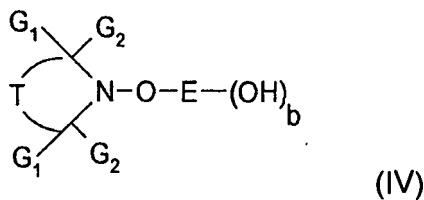
**[0024]** Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, enthaltend ein UV-Absorptionsmittel, ausgewählt aus den Klassen der 2-(2-Hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole, 4-Hydroxybenzoate, 2-Hydroxybenzophenone, Oxalanilide, 2-Hydroxyphenyl-s-triazine oder Gemischen davon.

**[0025]** Eine weitere bevorzugte Zusammensetzung umfasst 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf Komponente (a), des Stabilisators von Komponente (b).

**[0026]** Erfindungsgemäß ist ein Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Polymers oder Aufzeichnungsmaterials gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Wärme, das Zugeben zu dem Material oder Auftragen auf das Material mindestens einer Verbindung der Formeln (1), (6), (7) und (9).

**[0027]** Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer Verbindung der Formeln (1), (6), (7) und (9) zum Stabilisieren eines organischen Polymers oder Aufzeichnungsmaterials gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Wärme.

**[0028]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel IV, wobei die Verbindung der Formel IV den Formeln (1), (6), (7) und (9) entspricht,



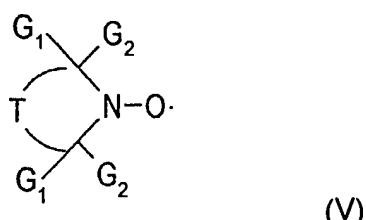
worin

$G_1$  und  $G_2$  unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder  $G_1$  und  $G_2$  zusammen Pentamethylen darstellen;

$T$  einen zweiwertigen organischen Rest darstellt, der zur Vervollständigung eines fünf- oder sechsgliedrigen Rings, der das gehinderte Amin-Stickstoffatom und zwei quaternäre Kohlenstoffatome, substituiert mit  $G_1$  und  $G_2$ , enthält, erforderlich ist;

$E$  einen  $(b + 1)$ -wertigen Alkylenrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylenrest mit 3 bis 19 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkenylenrest mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkenylenrest mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylenrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert mit Phenyl oder mit Phenyl, substituiert mit einem oder zwei Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt; und

$b$  1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass  $b$  die Zahl von gesättigten Kohlenstoffatomen in  $E$  nicht übersteigen darf, und wenn  $b$  2 oder 3 ist, jede Hydroxylgruppe an ein anderes Kohlenstoffatom in  $E$  gebunden ist, dadurch gekennzeichnet, dass man ein N-Oxyl-gehindertes Amin der Formel V



mit einem Alkohol der Formel VI



in Gegenwart eines Peroxids oder organischen Hydroperoxids und einer katalytischen Menge eines Metallsalzes oder Metall-Ligandenkomplexes umsetzt.

**[0029]** Bevorzugt ist ein Verfahren, wobei  $G_1$  und  $G_2$  jeweils Methyl darstellen und  $T$  2-Hydroxy-1,3-propandiyI oder 2-Oxo-1,3-propandiyI darstellt.

**[0030]** Weiterhin bevorzugt ist ein Verfahren, wobei die Verbindung  $E-(OH)_b$  der Formel VI, wenn  $b$  1 ist, 2-Methyl-2-propanol oder Cyclohexanol darstellt, und wenn  $b$  2 ist, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol oder 1,4-Cyclohexandiol darstellt, und wenn  $b$  3 ist, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan, 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, 1,2,4-Butantriol oder 1,2,6-Hexantriol darstellt.

**[0031]** Bevorzugt ist ein Verfahren, wobei das Wasserstoffperoxid oder die Additionsverbindung von Harnstoff und Wasserstoffperoxid darstellt.

**[0032]** In einem bevorzugten Verfahren stellt das Metall ein Übergangsmetall, ausgewählt aus der Gruppe IVA, VA, VIIA, VIIIA und IB des Periodensystems, insbesondere Eisen(II), Eisen(III), Kupfer(I), Kupfer(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Mangan(II), Mangan(III), Vanadium(II), Vanadium(III), Cer(III) oder Titan(III), dar.

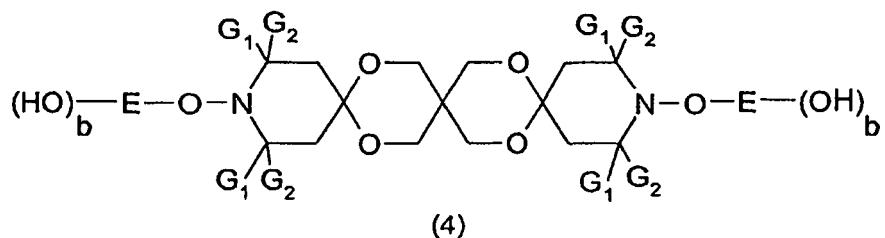
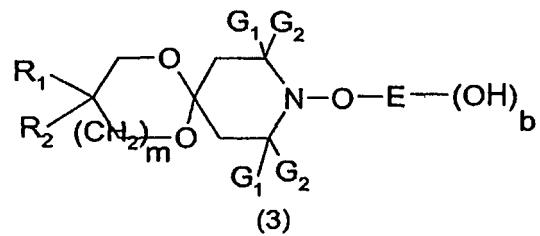
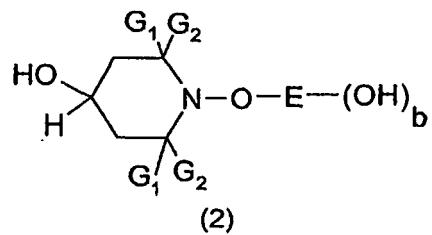
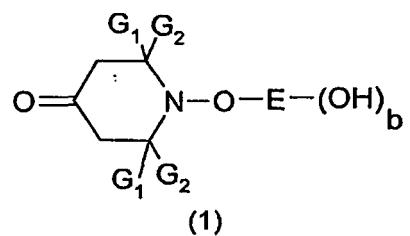
**[0033]** Bevorzugt ist ein Verfahren wobei das Gegenion für das Übergangsmetall Chlorid, Sulfat, Acetylacetonat, Acetat, Citrat, Oxalat, Nitrat, Perchlorat, Cyanid, Hydroxid, Phosphat, Pyrophosphat oder Oxid ist, und ein organischer Ligand vorliegen kann, ausgewählt aus 2,2'Dipyridyl, 2,2';6,2"-Terpyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Ethylen diamintetraessigsäure, Ethylen diamintetraessigsäuredinatriumsalz, Pyridin, Picolinsäure, 2-Pyrazincarbonsäure, aromatisch Diimine, gebildet aus der Reaktion von Anilin oder substituierten Anilinen mit 1,2-Diketonen, wie 2,3-Butandion oder Triphenylphosphinoxid ist.

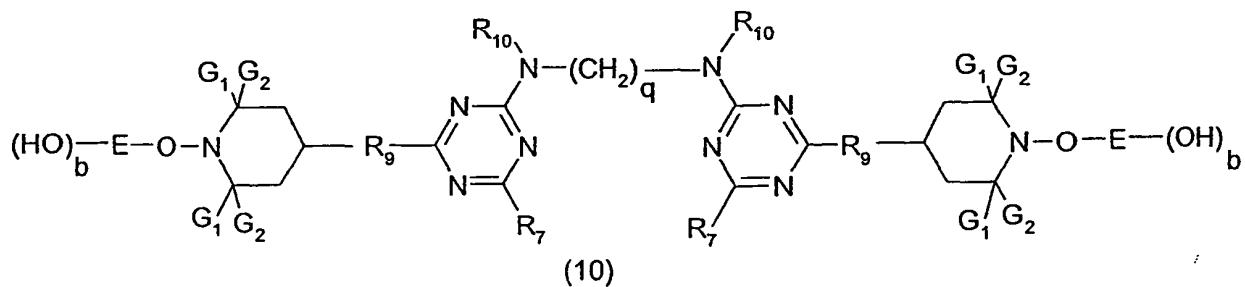
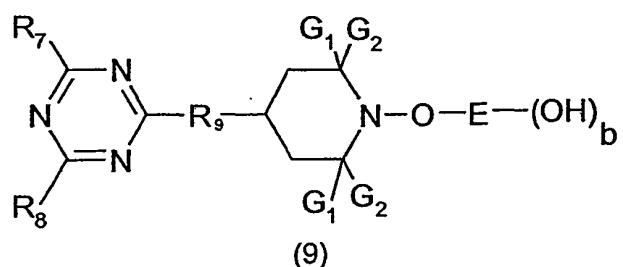
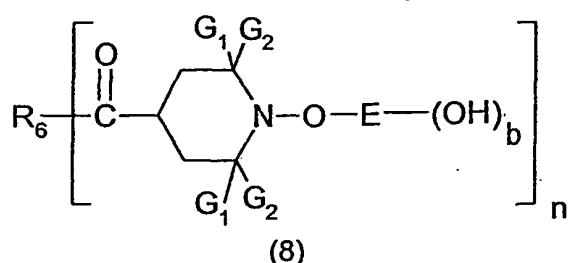
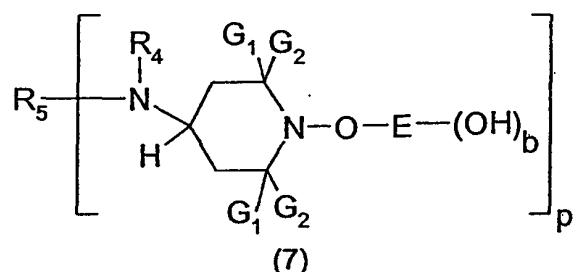
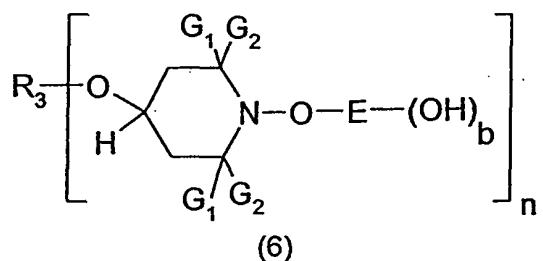
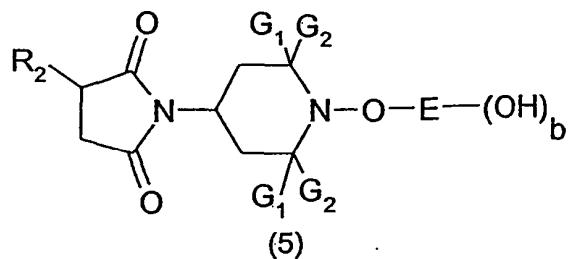
**[0034]** Weiterhin bevorzugt ist ein Verfahren, wobei die Verbindung der Formel VI als Lösungsmittel in einem Verhältnis von 5 bis 100 Mol pro Mol Nitroxyleinheit in Formel V verwendet wird, wobei die Menge an Peroxid oder organischem Hydroperoxid 1 bis 20 Mol pro Mol Nitrooxyleinheit in Formel V ist, wobei die Menge an Metallsalz oder Metall-Ligandkomplex 0,001 bis 0,5 Moläquivalent pro Mol Nitroxyleinheit in Formel V ist, wobei keine Säure verwendet wird oder eine Säure in einer Menge bis zu 1 Moläquivalent pro Mol Nitroxyleinheit in Formel V verwendet wird und wobei das Verfahren bei einer Temperatur von 20° bis 100°C abläuft.

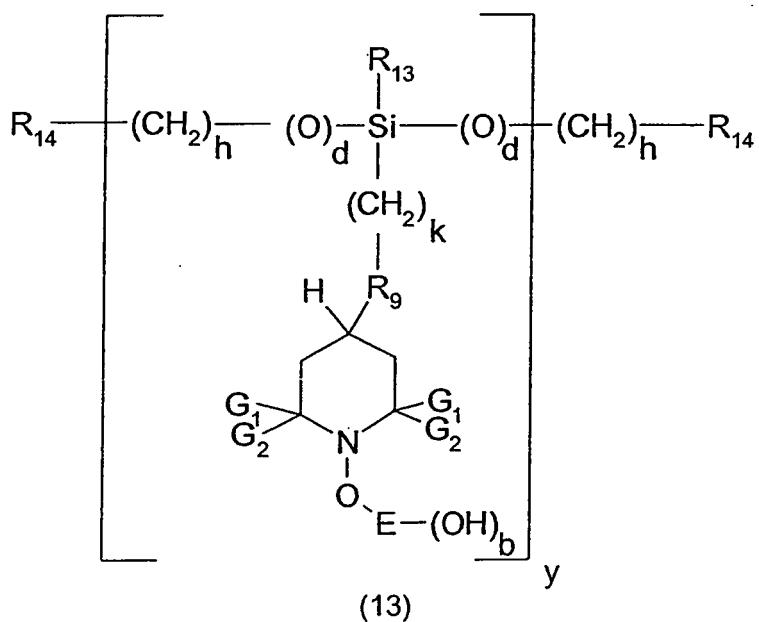
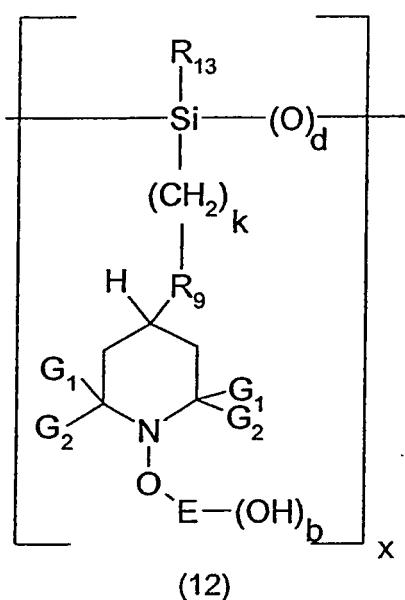
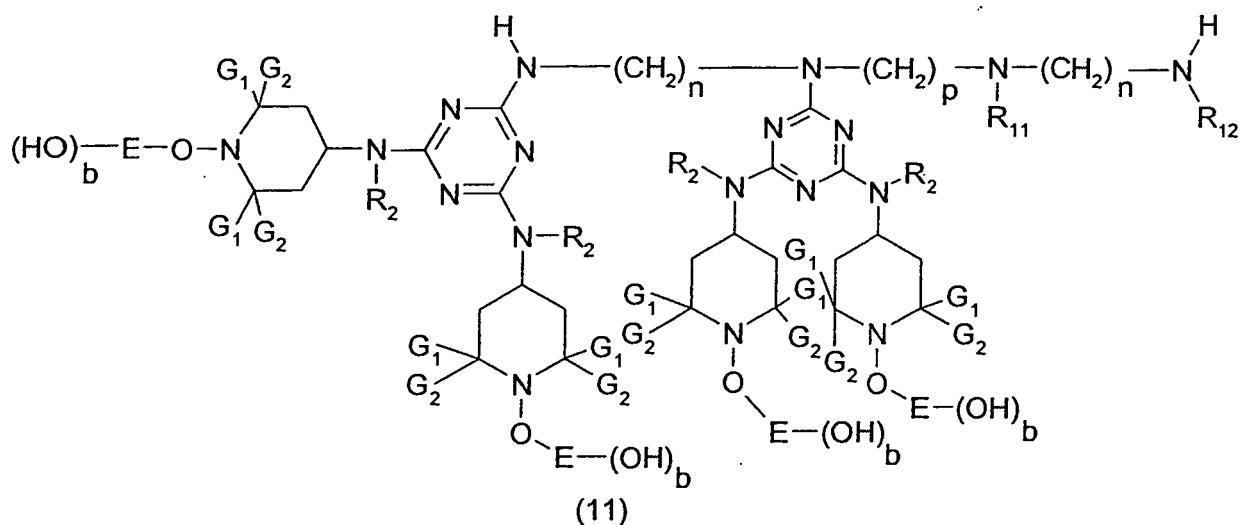
**[0035]** Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, die eine Polyolefinzusammensetzung darstellt, umfassend als weitere Komponente ein halogeniertes Flammverzögerungsmittel.

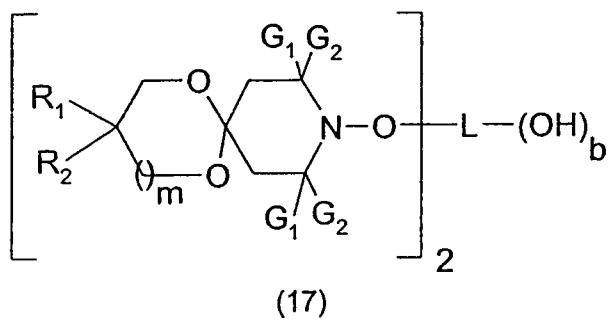
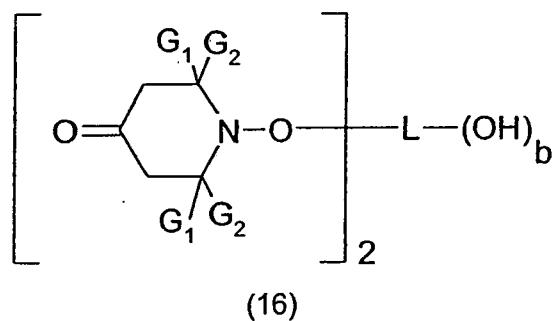
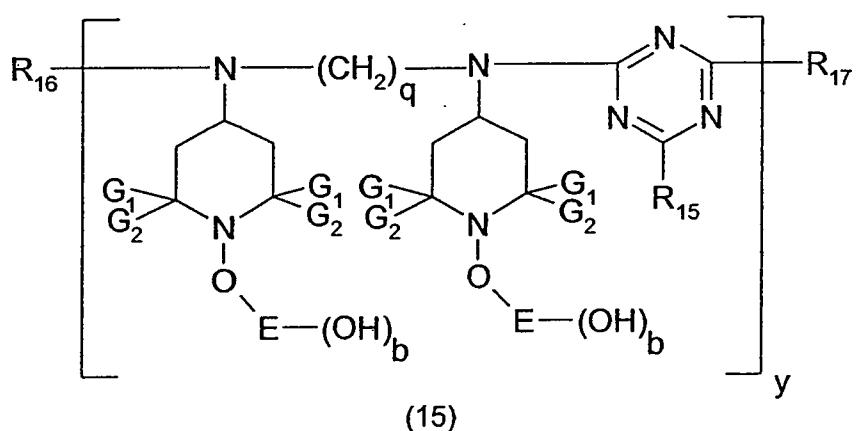
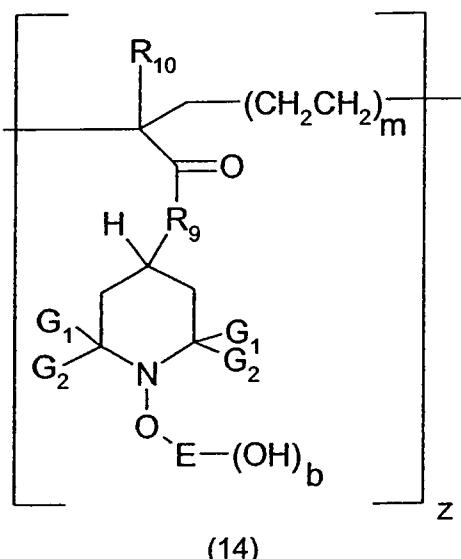
**[0036]** Weiterhin bevorzugt ist eine Zusammensetzung, wobei das halogenierte Flammverzögerungsmittel ausgewählt ist aus Tris(3-brom-2,2-bis(brommethyl)propyl)phosphat, Decabromdiphenyloxid, Ethylenbis(teetrabromphthalimid) und Ethylenbis-(dibromnorbornandicarboximid).

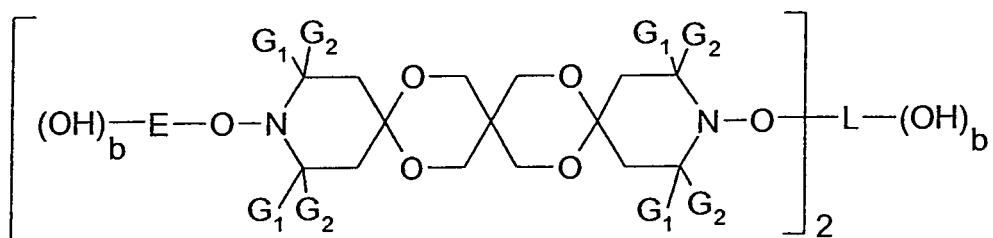
**[0037]** Die vorliegende Beschreibung offenbart neue Verbindungen mit 1-Alkoxy-substituierten gehinderten Aminderivaten, worin die Alkoxyeinheit mit einer bis drei Hydroxygruppen, wie in Formeln (1) bis (15) beschrieben, substituiert ist; oder neue Verbindungen mit 1-Alkoxy-überbrückten gehinderten Aminderivaten, worin die Alkoxyeinheit, die mit einer bis drei Hydroxygruppen substituiert ist, von zwei gehinderten Aminmolekülen wie in Formeln (16) bis (28) beschrieben, gemeinsam geteilt wird; oder oligomere oder polymere gehinderte Aminmoleküle, die durch die Reaktion von Dialkylestern oder Isocyanaten mit Hydroxy-substituierten N-Alkoxyderivaten von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetraalkylpiperidin, wie in Formel (29) beschrieben, hergestellt wurden; oder einfache Diester oder Urethanderivate von Hydroxy-substituierten N-Alkoxyderivaten von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, wie in Formel (30) beschrieben.



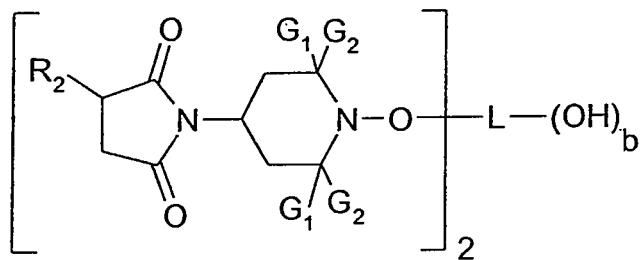




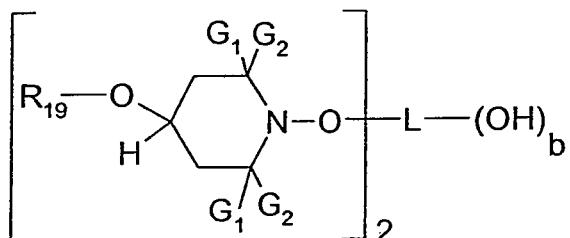




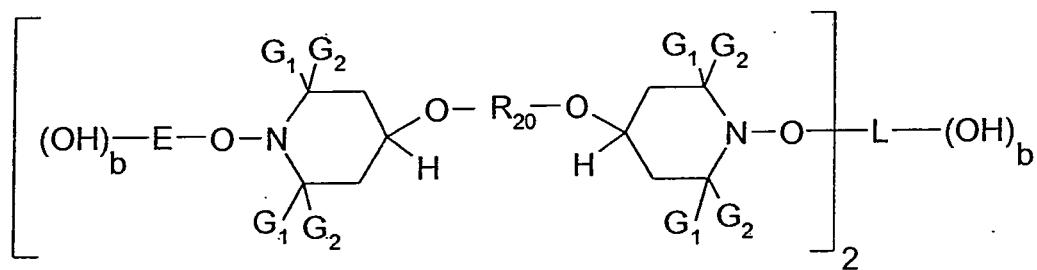
(18)



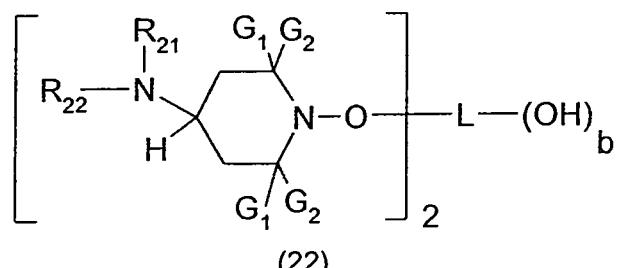
(19)



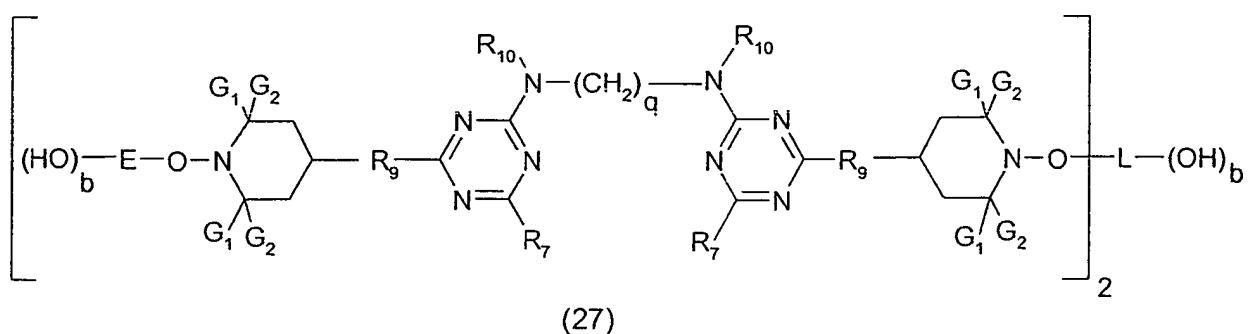
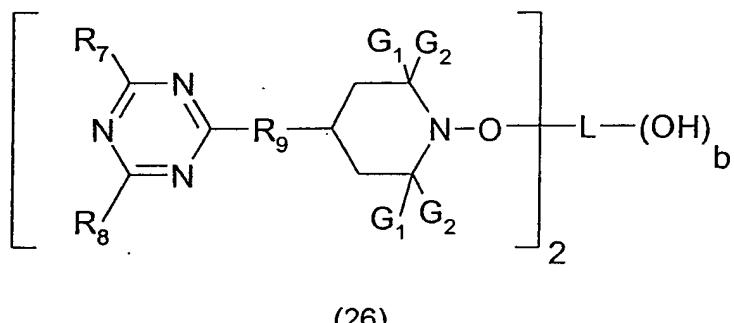
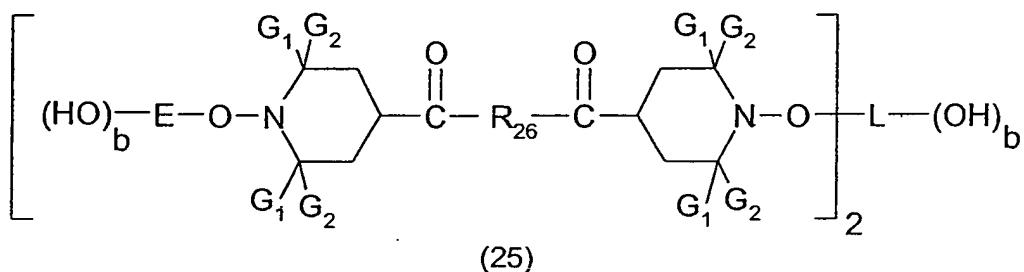
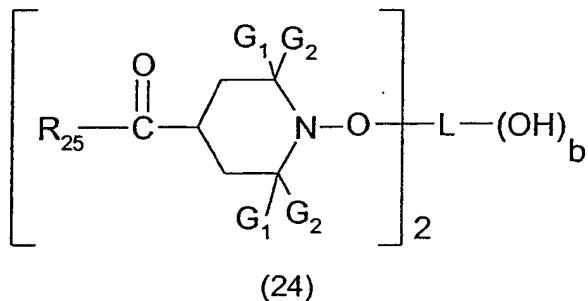
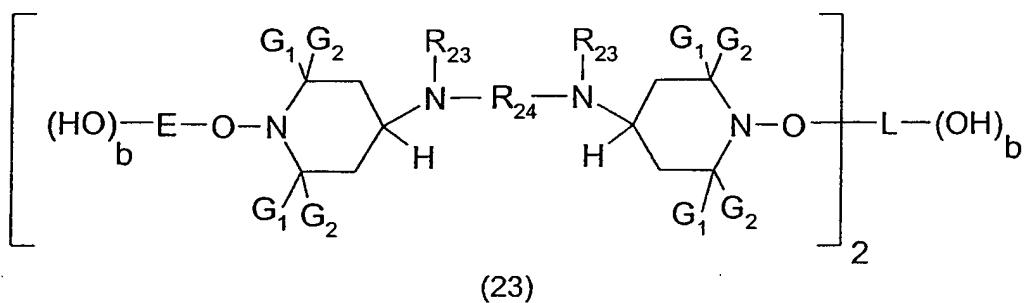
(20)

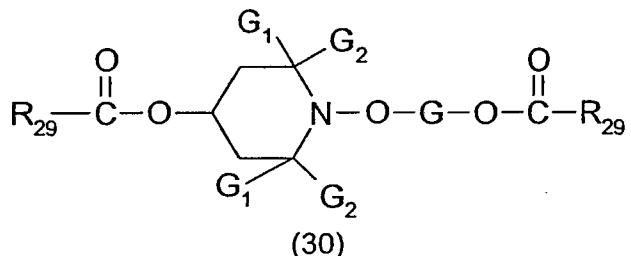
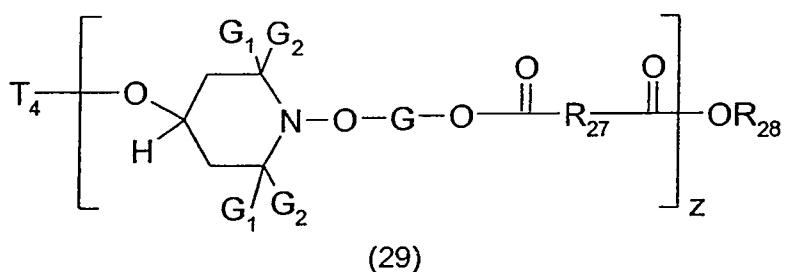
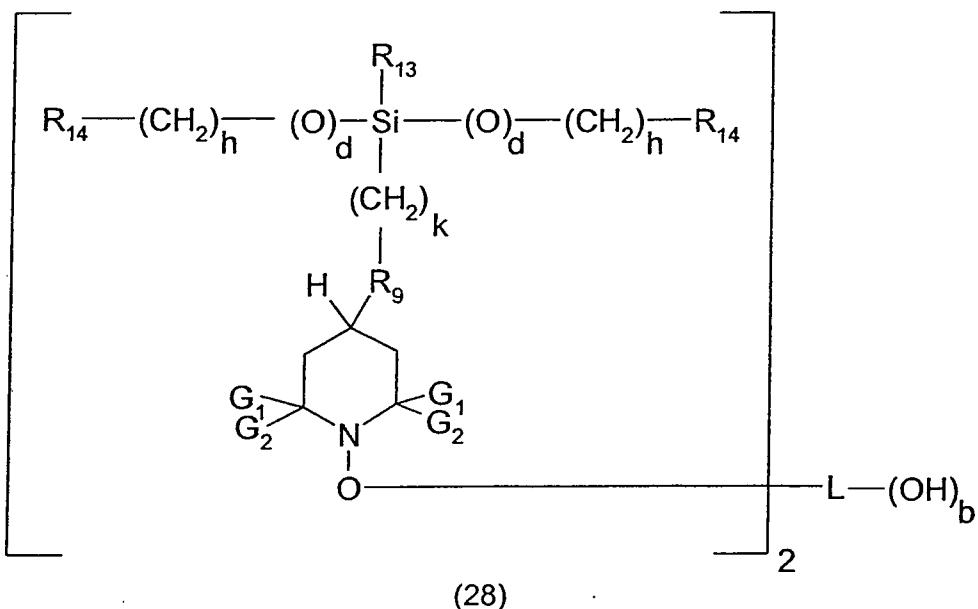


(21)



(22)





worin

$G_1$  und  $G_2$  unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, oder  $G_1$  und  $G_2$  zusammen Pentamethylen darstellen; vorzugsweise  $G_1$  und  $G_2$  jeweils Methyl darstellen;

E ein gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyenylen mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenylen mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert mit Phenyl oder mit Phenyl, das mit einer oder zwei Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, darstellt;

b 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, daß b nicht die Anzahl der Kohlenstoffatome in E oder L übersteigen darf, und wenn b 2 oder 3 ist, jede Hydroxylgruppe an ein anderes Kohlenstoffatom von E oder L gebunden ist; wobei die zwei gehinderten Aminogruppen im allgemeinen, jedoch nicht immer, an zwei verschiedene Kohlenstoffatome von L gebunden sind;

in jeder der Formeln (1) bis (15)

m 0 oder 1 ist;

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Hydroxyl oder Hydroxymethyl darstellt;

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt;

n 1 bis 4 ist;

wenn n 1 ist,

R<sub>3</sub> Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkoxy carbonyl alkyl carbonyl mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2-Hydroxy- oder 2-(Hydroxymethyl)-substituiertes Alkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei Alkyl durch Sauerstoff unterbrochen ist, einen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoff-

atome enthält, einen Acylrest einer cycloaliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen Acylrest einer aromatischen Säure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; wenn n 2 ist,

R<sub>3</sub> Alken mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen zweiwertigen Acylrest einer cycloaliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen zweiwertigen Acylrest einer aromatischen Dicarbonsäure, die 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; wenn n 3 ist,

R<sub>3</sub> einen dreiwertigen Acylrest einer aliphatischen, ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Tricarbonsäure oder Tricarbaminsäure, die 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, oder einen dreiwertigen Acylrest einer aromatischen Tricarbon- oder Tricarbaminsäure, die 9 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; oder R<sub>3</sub> einen dreiwertigen Acylrest eines Tris-(Alkylcarbaminsäure) Derivats von Cyanursäure, der 12 bis 24 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; wie 1,3,5-tris-[6-Carboxyaminoethyl]-2,4,6-trioxo-s-triazin;

wenn n 4 ist,

R<sub>3</sub> einen vierwertigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Tetracarbonsäure, insbesondere 1,2,3,4-Butantetra carboxylate, 1,2,3,4-But-2-entetra carboxylate, 1,2,3,5-Pentantetra carboxylate und 1,2,4,5-Pentantetra carboxylate darstellt oder R<sub>3</sub> einen vierwertigen Acylrest einer aromatischen Tetracarbonsäure, die 10-18 Kohlenstoffatome enthält, darstellt;

p 1 bis 3 ist,

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Acyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt; wenn p 1 ist,

R<sub>5</sub> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen Acylrest einer cycloaliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, einen Acylrest einer aromatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt, oder R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> zusammen -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO-, Phthaloyl oder einen zweiwertigen Acylrest von Maleinsäure darstellen;

wenn p 2 ist,

R<sub>5</sub> Alken mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen zweiwertigen Acylrest einer cycloaliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen zweiwertigen Acylrest einer aromatischen Dicarbonsäure, die 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; wenn p 3 ist,

R<sub>5</sub> einen dreiwertigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Tricarbonsäure, die 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, oder einen dreiwertigen Acylrest einer aromatischen Tricarbonsäure, die 9 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt;

wenn n 1 ist,

R<sub>6</sub> Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, -NHAalkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder -N(Alkyl)<sub>2</sub> mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen darstellt;

wenn n 2 ist,

R<sub>6</sub> Alkylendioxy mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylendioxy mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, -NH-Alkylen-NH- mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder -N(Alkyl)-alkylen-N(alkyl)- mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, oder R<sub>6</sub> 4-Methyl-1,3-phenylen diamino darstellt;

wenn n 3 ist,

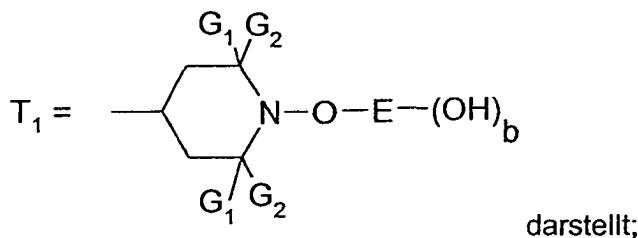
R<sub>6</sub> einen dreiwertigen Alkoxyrest eines gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Triols, das 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, darstellt;

wenn n 4 ist,

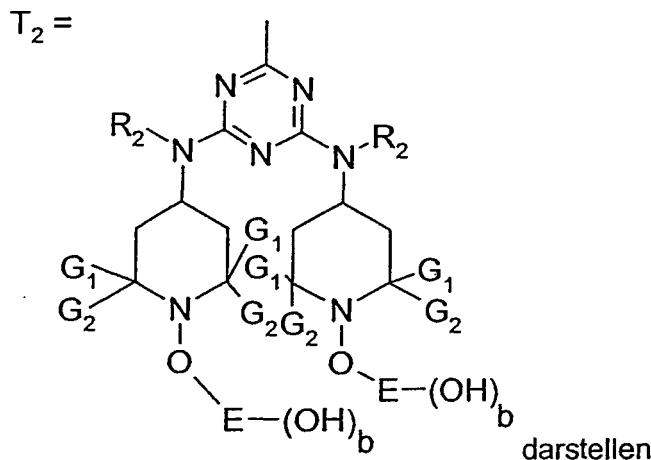
R<sub>6</sub> einen vierwertigen Alkoxyrest eines gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Tetraols, das 4 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, darstellt;

R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander Chlor, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, -O-T<sub>1</sub>, Amino, substituiert mit 2-Hydroxyethyl, -NH(Alkyl) mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, -N(Alkyl)T<sub>1</sub> mit Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder -N(Alkyl)<sub>2</sub> mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen darstellen;

R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Sauerstoffatom darstellt, oder R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit entweder Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder T<sub>1</sub>



$R_{10}$  Wasserstoff oder Methyl darstellt,  
 $q$  2 bis 8 ist,  
 $R_{11}$  und  $R_{12}$  unabhängig Wasserstoff oder die Gruppe  $T_2$



$R_{13}$  Wasserstoff, Phenyl, gerad- oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, gerad- oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert mit Phenyl, Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, Allyloxy, gerad- oder verzweigtkettiges Hydroxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder Silyl oder Silyloxy, dreimal unabhängig voneinander mit Wasserstoff, mit Phenyl, mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder mit Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert, darstellt;

$R_{14}$  Wasserstoff oder Silyl, dreimal unabhängig voneinander mit Wasserstoff, mit Phenyl, mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder mit Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert, darstellt;

d 0 oder 1 ist;

h 0 bis 4 ist;

k 0 bis 5 ist;

x 3 bis 6 ist;

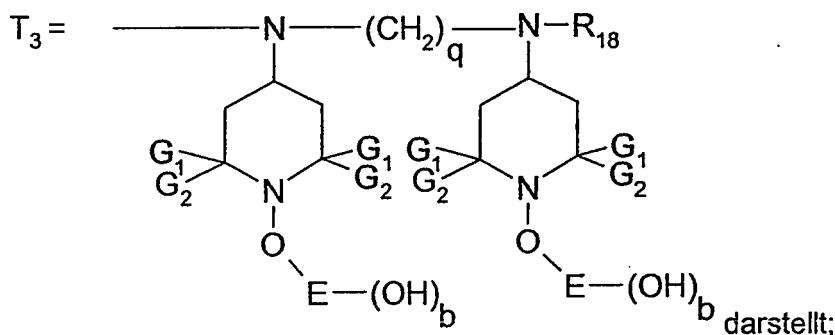
y 1 bis 10 ist;

z eine ganze Zahl ist, so daß die Verbindung ein Molekulargewicht von 1000 bis 4000 g/Mol (= Atomeinheiten – atomic units, amu) aufweist,

$R_{15}$  Morpholino, Piperidino, 1-Piperazinyl, Alkylamino mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere verzweigtes Alkylamino mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie tert-Octylamino,  $-N(\text{Alkyl})T_1$  mit Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder  $-N(\text{Alkyl})_2$  mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, darstellt;

$R_{16}$  Wasserstoff, Acyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Carbamoyl, substituiert mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, s-Triazinyl, einmal mit Chlor und einmal mit  $R_{15}$  substituiert, oder s-Triazinyl, zweimal mit  $R_{15}$  substituiert, mit der Bedingung, daß die zwei Substituenten  $R_{15}$  verschieden sein können, darstellt;

$R_{17}$  Chlor, Amino, substituiert mit Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder mit  $T_1$ ,  $-N(\text{Alkyl})T_1$ , wobei Alkyl 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist,  $-N(\text{Alkyl})_2$  mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, oder die Gruppe  $T_3$



$R_{15}$  Wasserstoff, Acyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Carbamoyl, substituiert mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, s-Triazinyl, zweimal mit  $-N(Alkyl)_2$  mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen substituiert, oder s-Triazinyl, zweimal mit  $-N(Alkyl)T_1$  mit Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert, darstellt;

$L$  gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenylen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenylen mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert mit Phenyl oder mit Phenyl, substituiert mit einem oder zwei Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt;

in Formeln (16) bis (28)  $R_1, R_2, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{13}, R_{14}, d, h, k, m, q$ , und  $T_1$  die gleichen Bedeutungen wie in Formeln (1) bis (15) aufweisen;

$R_{19}$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2-Hydroxy- oder 2-(Hydroxymethyl)-substituiertes Alkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei das Alkyl durch Sauerstoff unterbrochen ist, einen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen Acylrest einer cycloaliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen Acylrest einer aromatischen Säure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt;

$R_{20}$  Alkylen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen zweiseitigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen zweiseitigen Acylrest einer cycloaliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen zweiseitigen Acylrest einer aromatischen Dicarbonsäure, die 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt;

$R_{21}$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Acyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt;

$R_{22}$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen Acylrest einer cycloaliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, einen Acylrest einer aromatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt, oder  $R_4$  und  $R_5$  zusammen  $-(CH_2)_5CO$ , Phthaloyl oder einen zweiseitigen Acylrest von Maleinsäure darstellen;

$R_{23}$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Acyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt;

$R_{24}$  Alkylen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen zweiseitigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen zweiseitigen Acylrest einer cycloaliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen zweiseitigen Acylrest einer aromatischen Dicarbonsäure, die 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt;

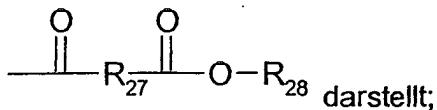
$R_{25}$  Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $-NHAlkyl$  mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder  $-N(Alkyl)_2$  mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen darstellt;

$R_{26}$  Alkylendioxy mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylendioxy mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $-NH$ -Alkylen-NH- mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder  $-N(Alkyl)$ -alkyen-N(alkyl)- mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt; in Formeln (29) und (30)  $G$  einen zweiseitigen Rest mit mittigem Kohlenstoff, abgeleitet von einem primären, sekundären oder tertiären Alkohol  $G-OH$ , darstellt, worin

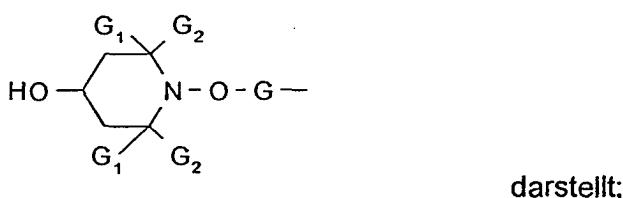
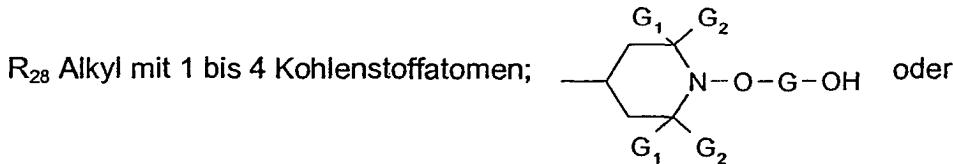
$z$  wie vorstehend definiert ist, und

$G$  gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenylen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenylen mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert mit Phenyl oder mit Phenyl, substituiert mit einem oder zwei Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt, mit der Maßgabe, daß in Formel (29) aufeinanderfolgende gehinderte Amineinheiten in entweder einer Kopf-zu-Kopf- oder Kopf-zu-Schwanz-Weise orientiert sein können;

$T_4$  Wasserstoff darstellt oder

T<sub>4</sub>

$\text{R}_{27}$  ein gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylen oder Cycloalkenylen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder -NH-Alkylen-NH- mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einschließlich 5-Amino-1-aminomethyl-1,3,3-trimethylcyclohexan und -NH-Xylylen-NH-, darstellt;



$\text{R}_{29}$  gerad- oder verzweigtketiges Alkyl oder -NH-Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder -NH-Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt; und mit der weiteren Maßgabe, daß in Formeln (1) und (2), wenn b 1 ist, E nicht Methyl, Ethyl, 2-Propyl oder 2-Methyl-2-propyl darstellt.

**[0038]** Vorzugsweise sind  $\text{G}_1$  und  $\text{G}_2$  jeweils Methyl.

**[0039]** Vorzugsweise ist in Formeln (1) bis (28) b 1 oder 2, am meisten bevorzugt 1. Von spezieller technischer Bedeutung sind Verbindungen der Formel (1) und (2), worin b 1 ist und E Methylen, Ethylen, 2-Propylen oder 2-Methyl-2-propylen darstellt.

**[0040]** Wenn b 1 ist, stellen E-OH bzw. 1-OH einen einwertigen oder zweiwertigen Rest mit mittigem Kohlenstoff, vorzugsweise gebildet aus 2-Methyl-2-propanol, 2-Propanol, 2,2-Dimethyl-1-propanol, 2-Methyl-2-butanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1-Dodecanol, 1-Octadecanol, 2-Butanol, 2-Pentanol, 2-Ethyl-1-hexanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Allylalkohol, Phenethylalkohol oder 1-Phenyl-1-ethanol, dar; und besonders bevorzugt werden E-OH und L-OH aus 2-Methyl-2-propanol oder Cyclohexanol gebildet.

**[0041]** Wenn b 2 ist, stellen E-OH bzw. L-OH einen einwertigen oder zweiwertigen Rest mit mittigem Kohlenstoff, vorzugsweise gebildet aus 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol oder 1,4-Cyclohexandiol dar; besonders bevorzugt werden E-OH und L-OH aus 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol oder 1,4-Cyclohexandiol gebildet.

**[0042]** Wenn b 3 ist, stellen E-OH bzw. L-OH einen einwertigen oder zweiwertigen Rest mit mittigem Kohlenstoff, gebildet aus Glycerin, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)methan, 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, 1,2,4-Butandiol oder 1,2,6-Hexantriol, dar; besonders bevorzugt werden E-OH und L-OH aus Glycerin, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)-methan, 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol gebildet.

**[0043]** Vorzugsweise wird in Formeln (29) und (30) -G-O- aus Ethanol, Phenethylalkohol, Cyclohexanol oder 2-Methyl-2-propanol (= tert-Butylalkohol) gebildet.

**[0044]** Vorzugsweise ist in Formel (3) m 0,  $\text{R}_1$  stellt Wasserstoff oder Hydroxymethyl dar, und  $\text{R}_2$  stellt Wasserstoff dar; oder m ist 1,  $\text{R}_1$  stellt Hydroxy oder Hydroxymethyl dar, und  $\text{R}_2$  stellt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl dar.

**[0045]** Vorzugsweise ist in Formel (5) R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Dodecyl.

**[0046]** Vorzugsweise ist in Formel (6) n 1–3, und wenn n 1 ist, stellt R<sub>3</sub> Allyl, Glycidyl, Acryloyl, Methacryloyl, Octadecanoyl, Hexadecanoyl, Tetradecanoyl, Methoxycarbonylpropionyl, Methoxycarbonylbutyryl, Methoxycarbonylpentanoyl oder Methoxycarbonylnonanoyl dar; oder wenn n 2 ist, stellt R<sub>3</sub> Succinyl, Glutaryl, Adipoyl, Sebacoyl, 1,6-Hexandicarbamoyl, cis- oder trans-5-Carbamoyl-1-(carbamoylmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan oder Toluol-2,4-dicarbamoyl dar; oder wenn n 3 ist, stellt R<sub>3</sub> 1,3,5-Tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-s-triazin dar.

**[0047]** Vorzugsweise ist in Formel (7) p 1 oder 2, und wenn p 1 ist, stellt R<sub>4</sub> Wasserstoff dar und R<sub>5</sub> stellt Butyl dar; oder R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> stellen zusammen den zweiwertigen Acylrest von Maleinsäure dar; oder wenn p 2 ist, stellt R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Acetyl dar, und R<sub>5</sub> stellt 1,6-Hexandiyl dar.

**[0048]** Vorzugsweise ist in Formel (8) n 1 oder 2, und wenn n 1 ist, stellt R<sub>6</sub> Ethoxy, 6-Methyl-1-heptyloxy, Ethylamino, Butylamino oder Octylamino dar; oder wenn n 2 ist, stellt R<sub>6</sub> 1,2-Ethandioxy, 1,4-Butandioxy, Ethyleniamino, Hexamethylendiamino oder 4-Methyl-1,3-phenylen diamino dar.

**[0049]** Vorzugsweise sind in Formel (9) R<sub>7</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Chlor, Octylamino, tert-Octylamino oder Amino, substituiert mit T<sub>1</sub> und Ethyl, Butyl oder Dodecyl und R<sub>9</sub> stellt ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Ethyl, Butyl oder Dodecyl, dar.

**[0050]** Vorzugsweise ist in Formel (10) q 2, 4 oder 6, R<sub>7</sub> stellt Chlor, Octylamino, Octadecylamino oder Amino, substituiert mit T<sub>1</sub> und Ethyl, Butyl oder Dodecyl, dar; und R<sub>10</sub> stellt Wasserstoff dar.

**[0051]** Vorzugsweise ist in Formel (11) n 3, p ist 2, R<sub>2</sub> stellt Ethyl, Butyl oder Dodecyl dar; und einer der Reste von R<sub>11</sub> oder R<sub>12</sub> stellt T<sub>2</sub> dar und der andere stellt Wasserstoff dar.

**[0052]** Vorzugsweise ist in Formel (12) k 3, R<sub>9</sub> stellt ein zweiwertiges Sauerstoffatom oder ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Ethyl, Butyl oder Dodecyl, dar; R<sub>13</sub> stellt Wasserstoff oder Methyl dar und wenn d 0 ist, ist x 5 oder 6, und wenn d 1 ist, ist x 3 oder 4.

**[0053]** Vorzugsweise ist in Formel (13) d 0 oder 1, h ist 0–2, k ist 0 oder 3, y ist 1–8, R<sub>9</sub> stellt ein zweiwertiges Sauerstoffatom oder ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Ethyl, Butyl oder Dodecyl, dar; R<sub>13</sub> stellt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy dar und R<sub>14</sub> stellt Wasserstoff oder Trimethylsilyl dar.

**[0054]** Vorzugsweise ist in Formel (14) R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Sauerstoffatom, R<sub>10</sub> stellt Wasserstoff oder Methyl dar, m ist 0 und z ist eine ganze Zahl, so daß das Molekulargewicht der Verbindung 1500–3000 g/Mol ist.

**[0055]** Vorzugsweise ist in Formel (15) q 6, y ist 1–7, R<sub>15</sub> stellt tert-Ocylamino, Morpholino, Amino, substituiert mit T<sub>1</sub> und Butyl, das ebenfalls als T<sub>1</sub>-Butylamino bezeichnet werden kann, dar; R<sub>16</sub> stellt Wasserstoff, Acetyl, Ethylcarbamoyl, 2,4-Bis(dibutylamino)-s-triazinyl, 2,4-Bis(diethylamino)-s-triazinyl, s-Triazinyl, zweimal mit T<sub>1</sub>-Butyl-amino substituiert, oder s-Triazinyl, einmal mit Diethylamino oder Dibutylamino und einmal mit T<sub>1</sub>-Butyl-amino substituiert, dar; R<sub>17</sub> stellt Dibutylamino, Diethylamino, T<sub>1</sub>-Butylamino dar oder R<sub>17</sub> stellt T<sub>3</sub> dar, worin R<sub>18</sub> Acetyl oder Ethylcarbamoyl darstellt.

**[0056]** Vorzugsweise ist in Formel (17) m 0, R<sub>1</sub> stellt Wasserstoff oder Hydroxymethyl dar und R<sub>2</sub> stellt Wasserstoff dar oder m ist 1, R<sub>1</sub> stellt Hydroxy oder Hydroxymethyl dar und R<sub>2</sub> stellt Wasserstoff oder Methyl dar.

**[0057]** Vorzugsweise ist in Formel (19) R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Dodecyl.

**[0058]** Vorzugsweise ist in Formel (20) R<sub>19</sub> Wasserstoff, Allyl, Acryloyl, Methacryloyl, Octadecanoyl oder Hexadecanoyl.

**[0059]** Vorzugsweise ist in Formel (21) R<sub>20</sub> Succinyl, Glutaryl, Adipoyl, Sebacoyl, 1,6-Hexandicarbamoyl, oder cis- oder trans-5-Carbamoyl-1-(carbamoylmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan.

**[0060]** Vorzugsweise ist in Formel (22) R<sub>21</sub> Wasserstoff und R<sub>22</sub> stellt Wasserstoff oder Butyl dar oder R<sub>21</sub> und R<sub>22</sub> sind zusammen ein zweiwertiger Acylrest von Maleinsäure.

**[0061]** Vorzugsweise ist in Formel (23) R<sub>23</sub> Wasserstoff oder Acetyl und R<sub>24</sub> stellt Ethylen oder Hexamethylen dar.

**[0062]** Vorzugsweise ist in Formel (24) R<sub>25</sub> Ethoxy, 6-Methyl-1-heptyloxy, Ethylamino, Butylamino oder Octylamino.

**[0063]** Vorzugsweise ist in Formel (25) R<sub>26</sub> 1,2-Ethandioxy, 1,4-Butandioxy, Ethylendiamino oder Hexamethylenediamino.

**[0064]** Vorzugsweise sind in Formel (26) R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig Chlor, Ocylamino, tert-Octylamino, Octadecylamino, T<sub>1</sub>-Ethylamino, T<sub>1</sub>-Butylamino oder T<sub>1</sub>-Dodecylamino und R<sub>9</sub> stellt ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Ethyl, Butyl oder Dodecyl, dar.

**[0065]** Vorzugsweise ist in Formel (27) q 2, 4 oder 6, R<sub>7</sub> stellt Chlor, Ocylamino, Octadecylamino, T<sub>1</sub>-Ethylamino, T<sub>1</sub>-Butylamino oder T<sub>1</sub>-Dodecylamino dar und R<sub>10</sub> stellt Wasserstoff dar.

**[0066]** Vorzugsweise ist in Formel (28) d 0 oder 1, h ist 0–2, k ist 0 oder 3, R<sub>9</sub> stellt ein zweiwertiges Sauerstoffatom oder ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Ethyl, Butyl oder Dodecyl, dar; R<sub>13</sub> stellt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy dar und R<sub>14</sub> stellt Wasserstoff oder Trimethylsilyl dar.

**[0067]** Vorzugsweise ist in Formel (29) R<sub>27</sub> Ethylen, Trimethylen, Tetramethylen, Octamethylen, 1,6-Diaminohexan oder 5-Amino-1-aminomethyl-1,3,3-trimethylcyclohexan; z ist eine ganze Zahl, so daß das Molekulargewicht der Verbindung 1500–3000 g/Mol ist, R<sub>28</sub> stellt Methyl oder Ethyl dar, und G stellt Ethylen, 1,2-Cyclohexandiyl, 1,3-Cyclohexandiyl, 1,4-Cyclohexandiyl, -CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- dar.

**[0068]** Vorzugsweise ist in Formel (30) R<sub>29</sub> Pentadecyl, Heptadecyl, Butylamino oder Cyclohexylamino.

**[0069]** Bevorzugtere Ausführungsformen ... sind die Verbindungen der Formeln (1) bis (30), worin E-OH, L-OH und G-O- aus 2-Methyl-2-propanol (= tert-Butylalkohol) oder Cyclohexanol gebildet werden.

**[0070]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (6), wenn n 1 ist, R<sub>3</sub> Acryloyl, Methacryloyl, Glycidyl, Octadecanoyl, Hexadecanoyl, Methoxycarbonylpropionyl, Methoxycarbonylbutyryl, Methoxycarbonylpentanoyl oder Methoxycarbonylnonanoyl darstellt; oder wenn n 2 ist, R<sub>3</sub> Succinyl, Glutaryl, Adipoyl, Sebacoyl, 1,6-Hexandecamoyl oder cis- oder frans-5-Carbamoyl-1-(carbamoylmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan oder Toluol-2,4-dicarbamoyl darstellt; oder wenn n 3 ist, R<sub>3</sub> 1,3,5-Tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-s-triazin darstellt.

**[0071]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (7) p 1 oder 2 ist, und wenn p 1 ist, R<sub>4</sub> Wasserstoff darstellt und R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Butyl darstellt; oder wenn p 2 ist, R<sub>4</sub> Wasserstoff darstellt und R<sub>5</sub> 1,6-Hexandiyl darstellt.

**[0072]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (9) R<sub>7</sub> Chlor, Octylamino oder T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt, R<sub>8</sub> Chlor oder T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt und R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Butyl, darstellt.

**[0073]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (10) q 6 ist, R<sub>7</sub> T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt und R<sub>10</sub> Wasserstoff darstellt.

**[0074]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (11) n 3 ist, p 2 ist, und einer der Reste R<sub>11</sub> oder R<sub>12</sub> T<sub>2</sub> darstellt und der andere Wasserstoff darstellt.

**[0075]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (12) k 3 ist, R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Sauerstoffatom darstellt, R<sub>13</sub> Wasserstoff oder Methyl darstellt, und d 0 ist, x 5 oder 6 ist, und wenn d 1 ist, x 3 oder 4 ist.

**[0076]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (13) d 0 oder 1 ist, h 0–2 ist, k 0 oder 3 ist, y 1–8 ist, R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Sauerstoffatom darstellt, R<sub>13</sub> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy darstellt und R<sub>14</sub> Wasserstoff oder Trimethylsilyl darstellt.

**[0077]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (15) q 6 ist, y 1–7 ist, R<sub>15</sub> T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt, R<sub>16</sub> Wasserstoff, Acetyl, Ethylcarbamoyl, 2,4-Bis(dibutylamino)-s-Triazinyl, 2,4-Bis(diethylamino)-s-Triazinyl, s-Triazinyl, zweimal mit T<sub>1</sub>-Butylamino substituiert, oder s-Triazinyl, einmal mit Diethylamino oder Dibutylamino und einmal

mit T<sub>1</sub>-Butylamino substituiert, darstellt; R<sub>17</sub> Dibutylamino, Diethylamino, T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt, oder R<sub>17</sub> T<sub>3</sub> darstellt, worin R<sub>18</sub> Acetyl oder Ethylcarbamoyl darstellt.

**[0078]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (20) R<sub>19</sub> Wasserstoff, Octadecanoyl oder Hexadecanoyl darstellt.

**[0079]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (22) R<sub>21</sub> Wasserstoff darstellt und R<sub>22</sub> Wasserstoff oder Butyl darstellt.

**[0080]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (23) R<sub>23</sub> Wasserstoff darstellt und R<sub>24</sub> Hexamethylen darstellt.

**[0081]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (26) R<sub>7</sub> Chlor, Octylamino oder T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt; R<sub>8</sub> Chlor oder T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt und R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Butyl, darstellt.

**[0082]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (27) q 6 ist, R<sub>7</sub> T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt und R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Butyl, darstellt.

**[0083]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (29) R<sub>27</sub> Ethylen, Trimethylen, Tetramethylen oder Octamethylen darstellt, z eine ganze Zahl ist, so daß das Molekulargewicht der Verbindung 1500 bis 2000 g/Mol ist, und R<sub>28</sub> Methyl darstellt.

**[0084]** Es ist besonders bevorzugt, daß in Formel (30) R<sub>29</sub> Pentadecyl oder Heptadecyl darstellt.

**[0085]** Besonders bevorzugte Ausführungsformen ... sind die Verbindungen der Formeln (1) bis (30), worin E-OH, L-OH und -G-O- aus 2-Methyl-2-propanol (= tert-Butylalkohol) gebildet werden.

**[0086]** Es ist insbesondere bevorzugt, daß in Verbindungen der Formel (6) n 1 ist, R<sub>3</sub> Acryloyl, Methacryloyl, Glycidyl, Octadecanoyl, Hexadecanoyl, Methoxycarbonylpropionyl, Methoxycarbonylbutyryl oder Methoxycarbonylpentanoyl darstellt, und wenn n 2 ist, R<sub>3</sub> Succinyl, Glutaryl, Adipoyl oder Sebacoyl darstellt.

**[0087]** Es ist insbesondere bevorzugt, daß in Verbindungen der Formel (7) R<sub>4</sub> Wasserstoff darstellt und wenn p 1 ist, R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Butyl darstellt, oder wenn p 2 ist; R<sub>5</sub> Hexamethylen darstellt.

**[0088]** Es ist insbesondere bevorzugt, daß in Verbindungen der Formel (9) R<sub>7</sub> Chlor, Octylamino oder T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt, R<sub>8</sub> T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt und R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Butyl, darstellt.

**[0089]** Es ist insbesondere bevorzugt, daß in Verbindungen der Formel (10) q 6 ist, R<sub>7</sub> T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt und R<sub>10</sub> Wasserstoff darstellt.

**[0090]** Es ist insbesondere bevorzugt, daß in Verbindungen der Formel (11) n 3 ist, p 2 ist, einer der Reste R<sub>11</sub> oder R<sub>12</sub> T<sub>2</sub> darstellt und der andere Wasserstoff darstellt.

**[0091]** Es ist insbesondere bevorzugt, daß in Verbindungen der Formel (12) d 1 ist, k 3 ist, x 3 oder 4 ist, R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Sauerstoffatom darstellt und R<sub>13</sub> Methyl darstellt.

**[0092]** Es ist insbesondere bevorzugt, daß in Verbindungen der Formel (13) k 3 ist, y 4–8 ist, R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Sauerstoffatom darstellt, R<sub>13</sub> Wasserstoff oder Methyl darstellt, d und h 0 sind, R<sub>14</sub> Wasserstoff darstellt, oder d 1 ist und h 0 ist, und R<sub>14</sub> Trimethylsilyl darstellt.

**[0093]** Es ist insbesondere bevorzugt, daß in Verbindungen der Formel (14) m 0 ist, R<sub>9</sub> ein zweiwertiges Sauerstoffatom darstellt, R<sub>10</sub> Wasserstoff oder Methyl darstellt, und z eine ganze Zahl ist, so daß das Molekulargewicht der Verbindung 1500–3000 g/Mol ist.

**[0094]** Es ist insbesondere bevorzugt, daß in Verbindungen der Formel (15) q 6 ist, y 1–7 ist, R<sub>15</sub> T<sub>1</sub>-Butylamino darstellt, R<sub>16</sub> Wasserstoff, Acetyl, Ethylcarbamoyl, 2,4-Bis(dibutylamino)-s-triazinyl, 2,4-Bis(diethylamino)-s-triazinyl, s-Triazinyl, zweimal mit T<sub>1</sub>-Butylamino substituiert, oder s-Triazinyl, einmal mit Diethylamino oder Dibutylamino und einmal mit T<sub>1</sub>-Butylamino substituiert, darstellt, R<sub>17</sub> Dibutylamino, Diethylamino oder T<sub>3</sub> darstellt, worin R<sub>18</sub> Acetyl oder Ethylcarbamoyl darstellt.

**[0095]** Es ist insbesondere bevorzugt, daß in Verbindungen der Formel (20) R<sub>19</sub> Wasserstoff, Octadecanoyl oder Hexadecanoyl darstellt.

**[0096]** Es ist insbesondere bevorzugt, daß in Verbindungen der Formel (21) R<sub>20</sub> Succinyl, Glutaryl, Adipoyl oder Sebacoyl darstellt.

**[0097]** Es ist insbesondere bevorzugt, daß in Verbindungen der Formel (30) R<sub>29</sub> Heptadecyl darstellt.

**[0098]** Die Beschreibung offenbart ebenfalls eine Polymerzusammensetzung oder ein Aufzeichnungsmaterial, das (a) eine wirksame stabilisierende Menge von einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (1) bis Formel (30), wie vorstehend in (b) beschrieben, einschließlich Verbindungen der Formeln (1) und (2), worin b 1 ist und E Methyl, Ethyl, 2-Propyl oder 2-Methyl-2-propyl darstellt, enthält. Im allgemeinen sind wirksam stabilisierende Mengen einer erfindungsgemäßen Verbindung 0,01 bis 10%, insbesondere 0,05 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf Komponente (a), des Stabilisators von Komponente (b).

**[0099]** Vorzugsweise ist das zu stabilisierende organische Material ein natürliches, halbsynthetisches oder synthetisches Polymer oder ein farbphotographisches Material, insbesondere ein thermoplastisches Polymer oder eine Beschichtungszusammensetzung.

**[0100]** Bevorzugter ist das Polymer ein Polyolefin, insbesondere ein thermoplastisches Polyolefin, das in Kraftfahrzeugbeschichtungen und Anwendungen verwendbar ist oder eine auf Urethan basierende Kraftfahrzeugbeschichtung.

**[0101]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen ausgezeichnete hydrolytische Stabilität, Handhabung und Lagerungsstabilität sowie gute Beständigkeit gegen Extrahierbarkeit, wenn sie in einer stabilisierten Zusammensetzung vorliegen.

**[0102]** Im allgemeinen schließen die organischen Materialien, die stabilisiert werden können, ein:

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

Polyolefine, d. h. die Polymere der im vorangehenden Absatz beispielhaft angeführten Monoolefine, vorzugsweise Polyethylen und Polypropylen, können durch verschiedene und insbesondere die nachstehenden Verfahren hergestellt werden:

a) Radikalische Polymerisation (normalerweise unter hohem Druck und bei erhöhter Temperatur).  
 b) Katalytische Polymerisation unter Verwendung eines Katalysators, der normalerweise eines oder mehr als ein Metall der Gruppen IVb, Vb, VIb oder VIII des Periodensystems enthält. Diese Metalle weisen gewöhnlich einen oder mehr als einen Liganden auf, im allgemeinen Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π- oder σ-koordiniert sind. Diese Metallkomplexe können in freier Form oder gebunden an Substrate, im allgemeinen auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid, vorliegen. Diese Katalysatoren können in dem Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können selbst bei der Polymerisation verwendet werden oder weitere Aktivatoren können angewendet werden, im allgemeinen Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa des Periodensystems sind. Die Aktivatoren können geeigneterweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich Phillips-, Standard Oil Indiana-, Ziegler (-Natta)-, TNZ- (DuPont), Metallocen- oder Single-Site-Katalysatoren (SSC) genannt.

2. Gemische von unter 1) erwähnten Polymeren, zum Beispiel Gemische von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (zum Beispiel PP/HDPE, PP/LDPE) und Gemische von verschiedenen Arten von Polyethylen (zum Beispiel LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Monoolefinen und Diolefinen miteinander oder mit anderen Vinylmonomeren, zum Beispiel Ethylen/Propylen-Copolymere, linear niederdichtes Polyethylen (LLDPE) und Gemische davon mit niederdichtem Polyethylen (LDPE), Propylen/But-1-en-Copolymere, Propylen/Isobutylen-Copolymere, Ethylen/But-1-en-Copolymere, Ethylen/Hexen-Copolymere, Ethylen/Methylpenten-Copolymere, Ethylen/Hepthen-Copolymere, Ethylen/Octen-Copolymere, Propylen/Butadien-Copolymere, Isobutylen/Isopren-Copolymere, Ethylen/Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen/Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen/Vinylacetat-Copo-

lymre und deren Copolymeren mit Kohlenmonoxid oder Ethylen/Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere) sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylen-Norboren; und Gemische von solchen Copolymeren miteinander und mit vorstehend in 1) erwähnten Polymeren, 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, zum Beispiel Polyamiden.

4. Kohlenwasserstoffharze (zum Beispiel C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) einschließlich hydrierter Modifizierungen davon (beispielsweise Klebrigmacher) und Gemische von Polyalkylenen und Stärke.

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

6. Copolymeren von Styrol oder α-Methylstyrol mit Dienen oder Acryl-Derivativen, zum Beispiel Styrol/Butadien, Styrol/Acrylnitril, Styrol/Alkylmethacrylat, Styrol/Butadien/Alkylacrylat, Styrol/Butadien/Alkylmethacrylat, Styrol/Maleinsäureanhydrid, Styrol/Acrylnitril/Methylacrylat; Gemische mit hoher Schlagzähigkeit von Styrol-Copolymeren und anderem Polymer, zum Beispiel einem Polyacrylat, einem Dienpolymer oder einem Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymer; und Blockcopolymere von Styrol, wie Styrol/Butadien/Styrol, Styrol/Iso-pren/Styrol, Styrol/Ethylen/Butylen/Styrol oder Styrol/Ethylen/Propylen/Styrol.

7. Ppropf-Copolymere 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 Copolymer-Gemische, die als ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymeren bekannt sind.

8. Halogen-enthaltende Polymere, wie Polychloropren, chlorierte Kautschuke, chloriertes und bromiertes Copolymer von Isobutylein-Isopren (Halogenbutyl-Kautschuk), chloriertes oder sulfochloriertes Polyethylen, Copolymeren von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und Copolymeren, insbesondere Polymere von Halogen-enthaltenden Vinylverbindungen, zum Beispiel Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, sowie Copolymeren davon, wie Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat oder Vinylidenchlorid/Vinylacetat-Copolymere.

9. Polymere, abgeleitet von α,β-ungesättigten Säuren und Derivaten davon, wie Polyacrylate und Polymethacrylate; Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile, schlagmodifiziert mit Essigsäurebutylester.

10. Copolymeren der unter 9) erwähnten Monomere miteinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, zum Beispiel Acrylnitril/Butadien-Copolymere, Acrylnitril/Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril/Alkoxyalkylacrylat- oder Acrylnitril/Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril/Alkylmethacrylat/Butadien-Terpolymeren.

11. Polymere, abgeleitet von ungesättigten Alkoholen und Aminen oder den Acyl-Derivaten oder Acetalen davon, zum Beispiel Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylstearat, Polyvinylbenzoat, Polyvinylmaleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat oder Polyallylmelamin; sowie deren Copolymeren mit unter 1) vorstehend erwähnten Olefinen.

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

13. Polyacetale, wie Polyoxy-methylen und jene Polyoxy-methylene, die Ethylenoxid als ein Comonomer enthalten; Polyacetale, modifiziert mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS.

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

15. Polyurethane, abgeleitet von Hydroxyl-endständigen Polyethern, Polyesteren oder Polybutadienen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits, sowie Vorstufen davon.

16. Polyamide und Copolyamide, abgeleitet von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen, zum Beispiel 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-Xyldiamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Isophthal- oder/und Terephthalsäure und mit oder ohne ein Elastomer als Modifizierungsmittel, zum Beispiel Poly-2,4,4,-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid; und auch Blockcopolymere von den vorstehend erwähnten Polyamiden mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepropften Elastomeren; oder mit Polyethern, beispielsweise mit Polyethylenglycol, Polypropylenglycol oder Polytetramethylenglycol; sowie Polyamide oder Copolyamide, modifiziert mit EPDM oder ABS; und Polyamide, kondensiert während des Verarbeitens (RIM-Polyamidsysteme).

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.
18. Polyester, abgeleitet von Dicarbonsäuren und Diolen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen, zum Beispiel Polyethylenterephthalat, Polybutylenphthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat und Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Copolyetherester, abgeleitet von Hydroxyl-endständigen Polyethern; 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 nicht trocknende Alkydharze.
23. Ungesättigte Polyesterharze, abgeleitet von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel, und auch Halogen-enthaltende Modifizierungen davon mit niederer Entflammbarkeit.
24. Vernetzbare Acrylharze, abgeleitet von substituierten Acrylaten, zum Beispiel Epoxyacrylate, Urethanacrylate oder Polyesteracrylate.
25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, vernetzt mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen.
26. Vernetzte Epoxidharze, abgeleitet von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen, beispielsweise Produkte von Diglycidylethern von Bisphenol A und Bisphenol F, die mit üblichen Härtern, wie Anhydriden oder Aminen, mit oder ohne Beschleuniger vernetzt sind.
27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Kautschuk, Gelatine und chemisch modifizierte homologe Derivate davon, zum Beispiel Celluloseacetate, Cellulosepropionate und Cellulosebutyrate, oder die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophonium und dessen Derivate.
28. Gemische der vorstehend erwähnten Polymere (Polyblonds), 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 Copolymeren, PA/HDPE, PAPP, PAPPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.
29. Natürlich vorkommende und synthetische organische Materialien, die reine monomere Verbindungen oder Gemische solcher Verbindungen sind, zum Beispiel Mineralöle, tierische und pflanzliche Fette, Öl und Wachse, oder Öle, Fette und Wachse, die auf synthetischen Estern basieren (beispielsweise Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate) und auch Gemische von synthetischen Estern mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, im allgemeinen jene, die als Spinnmittel verwendet werden, sowie wässrige Emulsionen solcher Materialien.
30. Wässrige Emulsionen von natürlichem oder synthetischem Kautschuk, beispielsweise natürlicher Latex oder Latizes von carboxylierten Styrol/Butadien-Copolymeren.
31. Polysiloxane, wie die weichen hydrophilen Polysiloxane, die zum Beispiel in der US-Patentschrift Nr. 4 259 467 beschrieben wurden, und die harten Polyorganosiloxane, die zum Beispiel in der US-Patentschrift Nr. 4 355 147 beschrieben wurden.
32. Polyketimine in Kombination mit ungesättigten acrylischen Polyacetooacetatharzen oder mit ungesättigten Acrylharzen. Die ungesättigten Acrylharze schließen die Urethanacrylate, Polyetheracrylate, Vinyl- oder Acrylcopolymere mit ungesättigten Seitengruppen und die acrylierten Melamine ein. Die Polyketimine werden aus Polyaminen und Ketonen in Gegenwart eines sauren Katalysators hergestellt.
33. Strahlungshärtbare Zusammensetzungen, enthaltend ethylenisch ungesättigte Monomere oder Oligomere und ein polyungesättigtes aliphatisches Oligomer.
34. Epoxymelaminharze, wie lichtstabile Epoxidharze, vernetzt mit einem epoxyfunktionell covertherten Melaminharz mit hohem Feststoffanteil, wie LSE 4103 (Monsanto).

**[0103]** Im allgemeinen werden die Verbindungen der vorliegenden Erfindung in etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-% der stabilisierten Zusammensetzung angewendet, obwohl dies mit dem jeweiligen Substrat und der Anwendung schwanken wird. Ein vorteilhafter Bereich beträgt etwa 0,05 bis etwa 3%, insbesondere 0,05 bis etwa 1%.

**[0104]** Die Stabilisatoren der vorliegenden Erfindung können leicht in organische Polymere durch übliche Techniken in jeder geeigneten Stufe vor der Herstellung der Formgegenstände davon eingegeben werden. Zum Beispiel kann der Stabilisator mit dem Polymer in Trockenpulverform vermischt werden oder eine Suspension oder Emulsion des Stabilisators kann mit einer Lösung, Suspension oder Emulsion des Polymers vermischt werden. Die erhaltenen stabilisierten Zusammensetzungen der Erfindung können gegebenenfalls auch etwa 0,01 bis etwa 5%, vorzugsweise etwa 0,025 bis etwa 2% und insbesondere etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-%, verschiedene übliche Additive enthalten, wie die nachstehend aufgeführten Materialien, oder Gemische davon.

## 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-bulylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-( $\alpha$ -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-Di-nonyl-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-hydroxyphe-nylstearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenynadipat).
- 1.4. Tocopherole, zum Beispiel  $\alpha$ -Tocopherol,  $\beta$ -Tocopherol,  $\gamma$ -Tocopherol,  $\delta$ -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'-Thio-bis-(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid.
- 1.6. Alkyldienbisphenole, zum Beispiel 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)phenol], 2,2-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert-butyl-phenol), 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Me-thylenbis[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylenbis[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -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-methyl-phenyl)-3-n-do-decylmercaptobutan, Ethylenglycolbis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrate], 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-hydroxy-phenyl)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'-dihydroxydibenzyle-ther, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-mercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiophthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyben-zylmercaptoacetat.
- 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-di-methylbenzyl)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 Monoethylesters von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure.
- 1.12. Acylaminophenole, zum Beispiel 4-Hydroxylauranilid, 4-Hydroxystearanilid, Octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamat.
- 1.13. Ester von  $\beta$ -(305-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  $\beta$ -(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 (3-(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-hydroxyphenylessigsäure 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  $\beta$ -(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 erhalten von Uniroyal).

1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C)

1.19. Aminartige Antioxidantien, zum Beispiel N,N-Di-isopropyl-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'-Di-phenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-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, zum Beispiel 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'-octyloxypheynyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isoctyloxycarbonylethyl)phenylbenzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-te-

tramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I]<sub>2</sub> worin 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'-dimethoxy-Derivate.

2.3. Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoesäuren, wie zum Beispiel 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcin, Benzoylresorcin, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat.

2.4. Acrylate, zum Beispiel Ethyl-α-cyano-β,β-diphenylacrylat, Isooctyl-α-cyano-β,β-diphenylacrylat, Methyl-α-carbomethoxycinnamat, Methyl-α-cyano-β-methyl-p-methoxycinnamat, Butyl-α-cyano-β-methyl-p-methoxycinnamat, Methyl-α-carbomethoxy-p-methoxycinnamat 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, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von den 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)nitritolitriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraacarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyil)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-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-triaspiro[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-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triaspiro[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-Stearyloxy-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-oxo-spiro[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'-Bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin, Diester von 4-Methoxymethylene malonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxypiperidin, Poly[methylpropyl-3-oxy-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.

2.7. Oxamide, zum Beispiel 4,4'-Diocetylxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Diocetylxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid, Gemische von o- und p-Methoxydisubstituierten Oxaniliden und Gemische von o- und p-Ethoxydisubstituierten 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-Hydroxyphe-nyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropoxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

### 3. Metalldesaktivatoren,

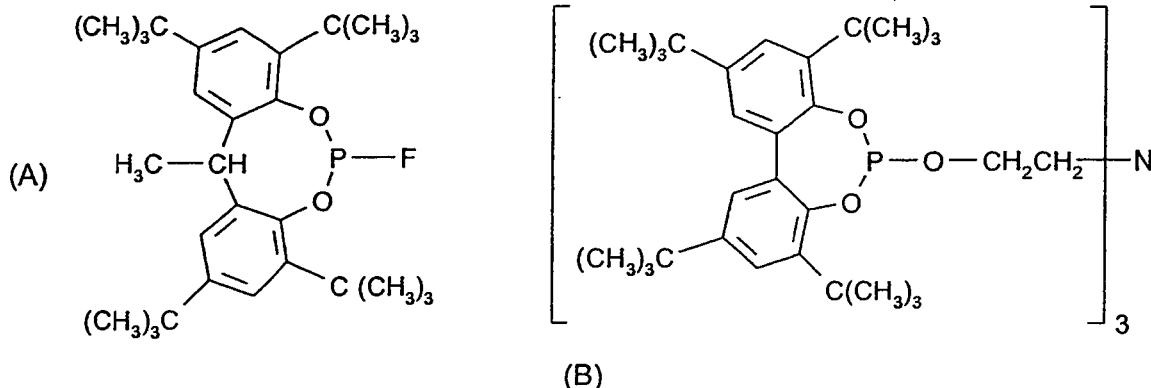
zum Beispiel N,N'-Diphenyloxamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacoylbisphenylhydrazid, N,N'-Diacyladipoyldihydrazid,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

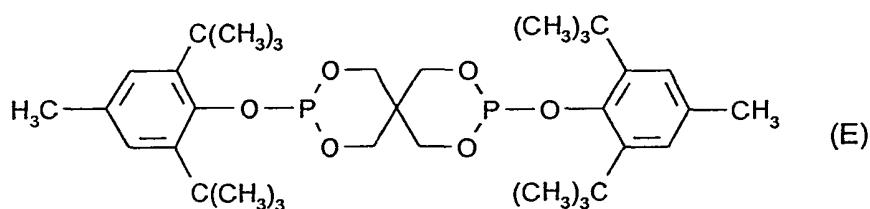
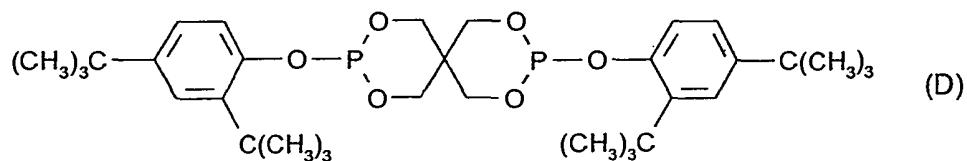
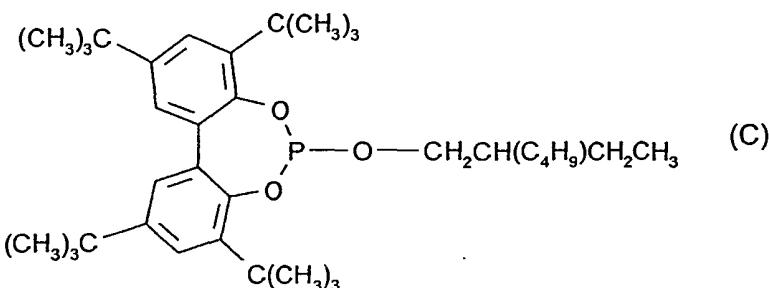
### 4. Phosphite und Phosphonite;

zum Beispiel Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphite, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpen-taerythritolphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpen-taerythritolphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritolphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritolphosphit, Diisodecylpen-taerythritolphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritolphosphit, Bis(2,4,6-tris(tert-butylphenyl)pentaerythritolphosphit, Tristearylsorbitriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 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, 5-Butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphiran.

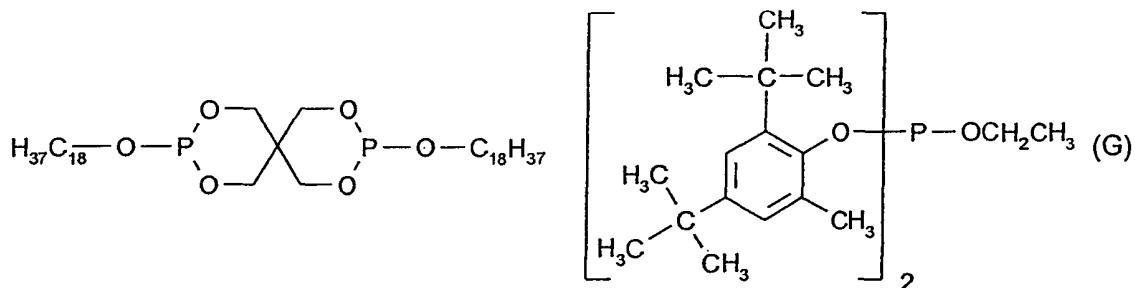
**[0105]** Besonders bevorzugt sind die nachstehenden Phosphite:

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





(F)



## 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. Nitron,

zum Beispiel, N-Benzyl- $\alpha$ -phenyl-nitron, N-Ethyl- $\alpha$ -methyl-nitron, N-Octyl- $\alpha$ -heptyl-nitron, N-Lauryl- $\alpha$ -undecyl-nitron, N-Tetradecyl- $\alpha$ -tridecyl-nitron, N-Hexadecyl- $\alpha$ -pentadecyl-nitron, N-Octadecyl- $\alpha$ -heptadecyl-nitron, N-Hexadecyl- $\alpha$ -heptadecylnitron, N-Octadecyl- $\alpha$ -pentadecyl-nitron, N-Heptadecyl- $\alpha$ -heptadecyl-nitron, N-Octadecyl- $\alpha$ -hexadecyl-nitron, Nitron, abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylamin, abgeleitet von hydriertem Talgamin.

## 7. Thiosynergisten,

zum Beispiel, Dilaurylthiodipropionat oder Distearylthiodipropionat.

8. Peroxid-Fänger,

zum Beispiel Ester von  $\beta$ -Thiodipropionsäure, zum Beispiel die Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol oder das Zinksalz von 2-Mercaptobenzimidazol, Zinkdibutylthiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythritetrakis( $\beta$ -dodecylmercapto)propionat.

9. Polyamid-Stabilisatoren,

zum Beispiel, Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphor-Verbindungen und Salzen 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, Antimonpyrocatecholat oder Zinkpyrocatecholat.

11. Keimbildungsmittel,

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 den Salzen davon, beispielsweise 4-tert-Butylbenzoësäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen, wie ionische Copolymeren (Ionomere). Besonders bevorzugt sind 1,3;2,4-Bis(3',4'-dimethylbenzyliden)sorbit, 1,3;2,4-Di(para-methyldibenzyliden)sorbit und 1,3;2,4-Di(benzyliden)sorbit.

12. Füllstoffe und Verstärkungsmittel,

zum Beispiel Calciumcarbonat, Silicate, Glasfasern, Glashohlkügelchen, Asbest, Talkum, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern von anderen natürlichen Produkten, synthetische Fasern.

13. Andere Additive,

zum Beispiel, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Fließsteuerungsmittel, optische Aufheller, Flammschutzmittel, antistatische Mittel und Treibmittel.

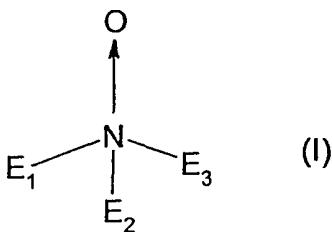
14. Benzofuranone und Indolinone,

zum Beispiel jene, beschrieben in U.S. 4 325 863; U.S. 4 338 244; U.S. 5 175 312; U.S. 5 216 052; U.S. 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-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

15. Aminoxide,

beispielsweise Aminoxidderivate, wie in U.S. Patent Nm. 5844 029 und 5 880 191 offenbart, Didecylmethyloxid, Tridecylaminoxid, Tridodecylaminoxid und Trihexadecylaminoxid. U.S. Patent Nrn. 5 844 029 und 5 880 191 offenbaren die Verwendung von gesättigten Kohlenwasserstoffaminoxiden für die Stabilisierung von thermoplastischen Harzen. Es wird offenbart, daß die thermoplastischen Zusammensetzungen weiterhin einen Stabilisator oder Gemisch von Stabilisatoren, ausgewählt aus phenolischen Antioxidantien, gehinderten Amin-Lichtstabilisatoren, Ultraviolettschutzmitteln, organischen Phosphorverbindungen, Alkalimetallsalzen von Fettsäuren und Thiosynergisten, enthalten können. Die Mitverwendung von Aminoxiden mit anderen Stabilisatoren zum Stabilisieren von Polyolefinen wird nicht beispielhaft angeführt.

**[0106]** Die Aminoxid-Costabilisatoren weisen die Formel (I) auf,



worin

$\text{E}_1$  und  $\text{E}_2$  unabhängig voneinander gerad- oder verzweigtkettiges Alkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Alkaryl mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 36 Kohlenstoffatomen, Alkcycloalkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylalkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen darstellen;

$\text{E}_3$  ein gerad- oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 36 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Alkaryl mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 36 Kohlenstoffatomen, Alkcycloalkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylalkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen darstellt; mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste  $\text{E}_1$ ,  $\text{E}_2$  und  $\text{E}_3$  eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung enthält; und

worin die Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl-, Alkcycloalkyl- und Cycloalkylalkylgruppen durch eine bis sechzehn Gruppen  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{NE}_4-$ ,  $-\text{CONE}_4-$  und  $-\text{NE}_4\text{CO}-$  unterbrochen sein können, oder wobei die Alkyl-, Aralkyl-, Alkaryl-, Cycloalkyl-, Alkcycloalkyl- und Cycloalkylalkylgruppen mit einer bis sechzehn Gruppen, ausgewählt aus  $-\text{OE}_4$ ,  $-\text{SE}_4$ ,  $-\text{COOE}_4$ ,  $-\text{OCOE}_4$ ,  $-\text{COE}_4$ ,  $-\text{N}(\text{E}_4)_2$ ,  $-\text{CON}(\text{E}_4)_2$ ,  $-\text{NG}_4\text{COE}_4$  und 5- und 6-gliedrigen Ringen, die die Gruppen  $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{R})\text{NL}_1(\text{CH}_2\text{R}_x)(\text{CH}_3)\text{C}-$  enthalten, substituiert sein können oder worin die Alkyl-, Aralkyl-, Alkaryl-, Cycloalkyl-, Alkcycloalkyl- und Cycloalkylalkylgruppen durch die vorstehend erwähnten Gruppen sowohl unterbrochen als auch substituiert sind; und

worin

$\text{E}_4$  unabhängig Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt;

$\text{R}_x$  Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff, darstellt;

$\text{L}_1$  eine gerad- oder verzweigtkettige  $\text{C}_{1-30}$ -Alkyleinheit, eine Einheit  $-\text{C}(\text{O})\text{R}_{30}$ , worin  $\text{R}_{30}$  eine gerad- oder verzweigtkettige  $\text{C}_{1-30}$ -Alkylgruppe darstellt, oder eine Einheit  $-\text{OR}_{30}$  darstellt, worin  $\text{R}_{30}$  eine gerad- oder verzweigtkettige  $\text{C}_{1-30}$ -Alkylgruppe darstellt; und

worin die Arylgruppen mit einem bis drei Halogen, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Kombinationen davon, substituiert sein können.

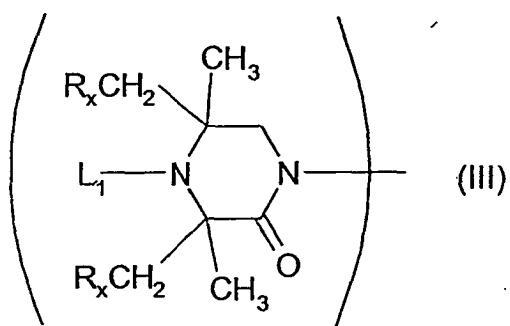
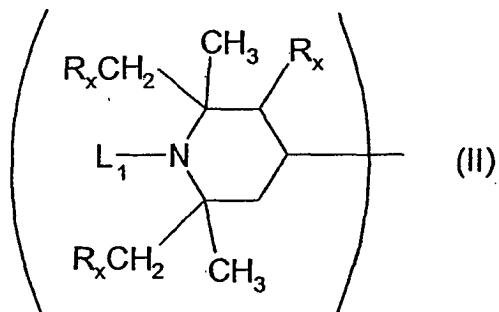
**[0107]** Eine bevorzugte Struktur der Formel (I) ist jene, worin  $\text{E}_1$  und  $\text{E}_2$  unabhängig voneinander Benzyl oder substituiertes Benzyl darstellen. Es ist ebenfalls möglich, daß jeder der Reste  $\text{E}_1$ ,  $\text{E}_2$ , und  $\text{E}_3$  den gleichen Rest darstellt.  $\text{E}_1$  und  $\text{E}_2$  sind ebenfalls vorzugsweise Alkylgruppen mit 8 bis 26 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt Alkylgruppen mit 10 bis 26 Kohlenstoffatomen und  $\text{E}_3$  ist vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt Methyl oder substituiertes Methyl. Ebenfalls bevorzugte Aminoxide schließen jene ein, worin  $\text{E}_1$ ,  $\text{E}_2$ , und  $\text{E}_3$  die gleichen Alkylgruppen mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen darstellen. Vorzugsweise sind alle der vorstehend erwähnten Reste für  $\text{E}_1$ ,  $\text{E}_2$ , und  $\text{E}_3$  gesättigte Kohlenwasserstoffreste oder gesättigte Kohlenwasserstoffreste, die mindestens eine der vorstehend erwähnten Einheiten  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{CO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ , oder  $-\text{CON}-$  enthalten. Der Fachmann kann weitere verwendbare Reste für jeden von  $\text{E}_1$ ,  $\text{E}_2$ , und  $\text{E}_3$ , ohne von der vorliegenden Erfindung abzuweichen, in Betracht ziehen.

**[0108]** Die gesättigten Aminoxide können ebenfalls Poly(aminoxide) einschließen. Poly(aminoxid) bedeuten tertiäre Aminoxide, die mindestens zwei tertiäre Aminoxide pro Molekül enthalten. Erläuternde Poly(aminoxide), ebenfalls "poly(tertiäre Aminoxide)" genannt, schließen die tertiären Aminoxidanalogen von aliphatischen und alicyclischen Diaminen, wie beispielsweise 1,4-Diaminobutan; 1,6-Diaminohexan; 1,10-Diaminodecan; und 1,4-Diaminocyclohexan, und Diamine auf Aromatenbasis, wie beispielsweise Diaminoanthraquinone und Diaminoanisole, ein.

**[0109]** Ebenfalls eingeschlossen sind tertiäre Aminoxide, die von Oligomeren und Polymeren der vorstehend erwähnten Diamine abgeleitet sind. Verwendbare Aminoxide schließen ebenfalls Aminoxide, die an Polymere, beispielsweise Polyolefine, Polyacrylate, Polyester, Polyamide, Polystyrole und dergleichen gebunden sind, ein. Wenn das Aminoxid an ein Polymer gebunden ist, kann die mittlere Anzahl an Aminoxiden pro Polymer breit variieren, da nicht alle Polymerketten ein Aminoxid zu enthalten brauchen. Alle der vorstehend erwähnten Aminoxide können gegebenenfalls mindestens eine Einheit  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{CO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$  oder  $-\text{CONE}_4-$  enthal-

ten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält jedes tertiäre Aminoxid des polymeren tertiären Aminoxids einen C<sub>1</sub>-Rest.

**[0110]** Die Gruppen E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, und E<sub>3</sub> der Formel (I) können an ein Molekül, das ein gehindertes Amin enthält, gebunden sein. Gehinderte Amine sind im Stand der Technik bekannt und das Aminoxid der vorliegenden Erfindung kann an das gehinderte Amin in jeglicher Weise und struktureller Stellung des gehinderten Amins gebunden sein. Verwendbare gehinderte Amine, falls Teil einer Verbindung des Aminoxid-Coadditivs, schließen jene der allgemeinen Formeln (II) und (III) ein:



worin L<sub>1</sub> und R<sub>x</sub> wie vorstehend beschrieben sind. Ebenfalls eingeschlossen sind Aminoxide, die mehr als ein gehindertes Amin und mehr als ein gesättigtes Aminoxid pro Molekül enthalten. Das gehinderte Amin kann an ein poly(tertiäres Aminoxid) oder an ein wie vorstehend erörtertes Polymersubstrat gebunden sein.

**[0111]** Die Costabilisatoren, mit Ausnahme der unter 11 angeführten Benzofuranone, werden beispielsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials, zugegeben.

**[0112]** Bevorzugte Zusammensetzungen umfassen zusätzlich zu Komponenten (a) und (b) weitere Additive, insbesondere phenolische Antioxidantien, Lichtstabilisatoren oder Verarbeitungsstabilisatoren.

**[0113]** Besonders bevorzugte Additive sind phenolische Antioxidantien (Punkt 1 der Liste), sterisch gehinderte Amine (Punkt 2.6 der Liste), Phosphite und Phosphonite (Punkt 4 der Liste) und Peroxid-zerstörende Verbindungen (Punkt 5 der Liste).

**[0114]** Weitere Additive (Stabilisatoren), die besonders bevorzugt sind, sind Benzofuran-2-one, wie beispielsweise in US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 oder US-A-5 175 312 beschrieben.

**[0115]** Das phenolische Antioxidans von besonderem Interesse ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus n-Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, Neopentantetrayltetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), Di-n-octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, Thiodiethylenbis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 1,3,5-Triethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 3,6-Dioxaoctamethylenbis(3-methyl-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 1,3,5-Tris(2,6-dimethyl-4-tert-butyl-3-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan, 1,3,5-Tris[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)ethyl]isocyanurat, 3,5-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitol, Hexamethylenbis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 1-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-3,5-di(ocytthio)-s-triazin, N,N'-Hexamethylenbis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamid), Calciumbis(ethyl-3,5-di-

tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat), Ethylenbis[3,3-bis(3-tertbutyl-4-hydroxyphenyl)butyrat], Octyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazid und N,N'-Bis[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)ethyl]oxamid.

**[0116]** Ein besonders bevorzugtes phenolisches Antioxidans ist Neopentantetrayltetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), n-Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol oder 2,2'-Ethyldien-bis(4,6-di-tert-butylphenol).

**[0117]** Die gehinderte Aminverbindung von besonderem Interesse ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, Di(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonat, 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)nitrolotriacetat, 1,2-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3-oxopiperazin-4-yl)ethan, 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxodispiro[5.1.11.2]heneicosan, Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin), Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 1,2-Dibromethan, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butantetra carboxylat, Te-trakis(1,2,2,6,6-pentamethylpipendin-4-yl)-1,2,3,4-butantetra carboxylat, Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin), N,N',N'',N'''-Tetrakis[(4,6-bis(butyl-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-amino-s-triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecan, Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylenebis(amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin), gemischtem [2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl/β,β,β',β'-Tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecan)diethyl]1,2,3,4-butantetra carboxylat, gemischtem [1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl/β,β',β'-Tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan)diethyl]-1,2,3,4-butantetra carboxylat, Octamethylenebis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-carboxylat), 4,4'-Ethylenbis(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on), N-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl-n-dodecylsuccinimid, N-1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl-n-dodecylsuccinimid, N-1-Acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-n-dodecylsuccinimid, 1-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Di-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpipendin-4-yl)sebacat, Di-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, 1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin, Poly-[{6-tert-octylamino-s-triazin-2,4-diyl][2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)imino]hexamethylene-[4-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)imino]}, 2,4,6-Tris[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-n-butylamino]-s-triazin.

**[0118]** 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-bis{N-[1-(cyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-butylamino-s-triazin, Oligomer von N-[2-(N-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-4-yl]-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,6-hexandiamin, beendet mit 2,4-Bis(dibutylamino)-s-triazin-6-yl, N,N',N''-Tris{2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin, N,N',N''-Tris{2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin und N,N',N'',N'''-Tetrakis{2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin; N,N',N''-Tris{2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin, N, N',N''-Tris{2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin, N,N',N'',N'''-Tetrakis{2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin, Oligomer von N-{2-[(1-Propoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-4-yl}-N,N'-bis(1-propoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,6-hexandiamin, beendet mit 2,4-Bis(dibutylamino)-s-triazin-6-yl, oder das Kondensationsprodukt von 2-Morpholino-4,6-dichlor-s-triazin mit N,N'-Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-1,6-hexandiamin.

**[0119]** Eine besonders bevorzugte gehinderte Aminverbindung ist Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, Di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonat, das Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichlor-6-tert-octyl-amino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylenebis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin), N,N',N'',N'''-Tetrakis[(4,6-bis(butyl-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)amino)-s-triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecan, Di-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Di-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, 1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin, Poly-[{6-tert-octylamino-s-triazin-2,4-diyl][2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)imino]hexamethylene-[4-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)imino]} oder 2,4,6-Tris[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-n-butylamino]-s-triazin.

**[0120]** Die vorliegende Zusammensetzung kann zusätzlich weitere UV-Absorptionsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den s-Triazinen, den Oxaniliden, den Hydroxybenzophenonen, Benzoaten und den  $\alpha$ -Cyanoacrylaten, enthalten.

**[0121]** Insbesondere kann die vorliegende Zusammensetzung zusätzlich eine wirksam stabilisierende Menge von mindestens einem anderen 2-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazol; weiterem Trisaryl-s-triazin; oder gehindertem Amin oder Gemischen davon enthalten.

**[0122]** Vorzugsweise ist das 2-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazol ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylophenyl)-2H-benzotriazol; 2-[2-Hydroxy-3,5-di( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)phenyl]-2H-benzotriazol; 2-[2-Hydroxy-3-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-5-tert-octylphenyl]-2H-benzotriazol; 2-{2-Hydroxy-3-tert-butyl-5-[2-(omega-hydroxy-octa(ethylenoxy)carbonyl)ethyl]phenyl}-2H-benzotriazol; und 2-{2-Hydroxy-3-tert-butyl-5-[2-(octyloxy)carbonyl]ethyl}phenyl]-2H-benzotriazol.

**[0123]** Vorzugsweise kann das 2-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazol ebenfalls ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus

- (a) 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol;
- (b) 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol;
- (c) 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol;
- (d) 2,2'-Methylen-bis[6-(5-trifluormethyl-2H-benzotriazol-2-yl)-4-tert-octylphenol];
- (e) Methylen-2-[4-tert-octyl-6-(2H-benzotriazol-2-yl)phenol]2'-[4-tert-octyl-6-(5-trifluormethyl-2H-benzotriazol-2-yl)phenol];
- (f) 3-(5-Trifluormethyl-2H-benzotriazol-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäure;
- (g) 3-(5-Trifluormethyl-2H-benzotriazol-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäuremethylester;
- (h) 3-(5-Trifluormethyl-2H-benzotriazol-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäureisoctylester;
- (i) 5-Trifluormethyl-2-[2-hydroxy-5-(3-hydroxypropyl)phenyl]-2H-benzotriazol;
- (j) 5-Trifluormethyl-2-[2-hydroxy-5-(3-acryloyloxypropyl)phenyl]-2H-benzotriazol;
- (k) 5-Trifluormethyl-2-[2-hydroxy-5-(3-methacryloyloxypropyl)phenyl]-2H-benzotriazol;
- (l) 5-Trifluormethyl-2-[2-hydroxy-5-(3-acrylylaminopropyl)phenyl]-2H-benzotriazol;
- (m) 5-Trifluormethyl-2-[2-hydroxy-5-(3-methacrylylaminopropyl)phenyl]-2H-benzotriazol;
- (n) 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol;
- (o) 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-nonylphenyl)-2H-benzotriazol;
- (p) 5-Trifluormethyl-2-[2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-(2-hydroxyethyl)phenyl]-2H-benzotriazol;
- (q) 5-Trifluormethyl-2-[2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-(3-hydroxypropyl)phenyl]-2H-benzotriazol;
- (r) 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylophenyl)-2H-benzotriazol;
- (s) 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol;
- (t) 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3-dodecyl-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol;
- (u) 5-Trifluormethyl-2-[2-hydroxy-3-tert-butyl-5-(3-hydroxypropyl)phenyl]-2H-benzotriazol;
- (v) 5-Trifluormethyl-2-[2-hydroxy-3-tert-butyl-5-(2-hydroxyethyl)phenyl]-2H-benzotriazol;
- (w) 5-Trifluormethyl-2-[2-hydroxy-5-(2-hydroxyethyl)phenyl]-2H-benzotriazol;
- (x) 5-Trifluormethyl-2-(2-hydroxy-3,5-di- $\alpha$ -cumylphenyl)-2H-benzotriazol;
- (y) 5-Fluor-2-(2-hydroxy-3,5-di- $\alpha$ -cumylphenyl)-2H-benzotriazol;
- (z) 5-Butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di- $\alpha$ -cumylphenyl)-2H-benzotriazol;
- (aa) 5-Butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol;
- (bb) 5-Butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol; und
- (cc) 5-Phenylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol.

**[0124]** Vorzugsweise ist das andere Trisaryl-s-triazin ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazin;

2,4-Diphenyl-6-(2-hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-s-triazin;

2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-[2-hydroxy-4-(3-do-/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-s-triazin; und 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-bis[N-butyl-N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amino]-s-triazin.

**[0125]** Andere, gemäß der Erfundung zu stabilisierenden Materialien sind Aufzeichnungsmaterialien. Solchen Materialien sind beispielsweise jene, beschrieben in Research Disclosure 1990, 31429 (Seiten 474–480) für photographische Reproduktions- und andere reprographische Techniken.

**[0126]** Die neuen Aufzeichnungsmaterialien umfassen beispielsweise jene für druckempfindliche Kopiersysteme, Mikrokapsel-Photokopiersysteme, wärmeempfindliche Kopiersysteme, photographisches Material und Tintenstrahldruck.

**[0127]** Das neue photographische Material kann ein schwarz-weißes oder ein farbphotographisches Material sein; wobei farbphotographisches Material bevorzugt ist. Weitere Einzelheiten über die Struktur von farbphotographischem Material und die Komponenten, die in dem neuen Material angewendet werden, findet man unter anderem in US-A-5 538 840, Spalte 27, Zeile 25, bis Spalte 106, Zeile 16, und in den hierin zitierten Veröffentlichungen, wobei diese Textstellen von US-A 5 538 840 hierin durch diesen Hinweis einbezogen sind. Die Anwendung der neuen Verbindungen erfolgt im wesentlichen, wie für UV-Absorptionsmittel oder gehinderte Aminstabilisatoren in dieser Druckschrift beschrieben. Weitere bedeutende Komponenten, insbesondere Kuppler, werden in US-5 578 437 beschrieben.

**[0128]** Die Acrylharzlacke, die gegen Licht, Feuchtigkeit und Sauerstoff gemäß der vorliegenden Erfindung stabilisiert werden können, sind übliche Acrylharz-Einbrennlacke oder wärmehärtende Harze, einschließlich Acryl/Melaminsysteme, die beispielsweise in H. Kitte's "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Band 1, Teil 2 auf Seiten 735 und 742 (Berlin 1972), "Lackkunstharze" (1977), von H. Wagner, und H. F. Sarx, auf Seiten 229–238, und in S. Paul's "Surface Coatings: Science and Technology" (1985), beschrieben sind.

**[0129]** Die Polyesterlacke, die gegen die Wirkung von Licht und Feuchtigkeit stabilisiert werden können, sind übliche Einbrennlacke, beispielsweise in H. Wagner und H. F. Sarx, vorstehend zitiert, auf Seiten 86–99 beschrieben.

**[0130]** Die Alkydharzlacke, die gemäß der vorliegenden Erfindung gegen die Wirkung von Licht und Feuchtigkeit stabilisiert werden können, sind übliche Einbrennlacke, die insbesondere für Kraftfahrzeugbeschichtungen verwendet werden (Kraftfahrzeugdecklacke), beispielsweise Lacke, die auf Alkyd/Melaminharzen und Alkyd/Acryl/Melaminharzen basieren (siehe H. Wagner und H. F. Sarx, "Lackkunstharze" (1977), Seiten 99–123). Andere Vernetzungsmittel schließen Glycolurilharze, blockierte oder nichtblockierte Isocyanate oder Epoxidharze ein. Andere Lacke, die stabilisiert werden können, schließen jene mit vernetzbaren Funktionalitäten, wie Carbamat und Siloxan, ein.

**[0131]** Die gemäß der Erfindung stabilisierten Lacke sind sowohl für Metallveredelungsbeschichtungen und Unitonlacke, insbesondere im Fall von Retoucheierlacken, sowie verschiedenen Walzlack-Anwendungen geeignet. Die gemäß der Erfindung stabilisierten Lacke werden vorzugsweise in üblicher Weise durch zwei Verfahren, entweder durch das Ein-Schicht- oder durch das Zwei-Schicht-Verfahren, aufgetragen. Bei dem letzteren Verfahren wird die Pigment-enthaltende Grundbeschichtung zuerst und anschließend eine Deckschicht aus Klarlack darüber aufgetragen.

**[0132]** Obwohl das Hauptaugenmerk dieser Anmeldung auf Säure-katalysierte Einbrennlacke gerichtet ist, soll ebenfalls angeführt werden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Verwendung in Nicht-Säure-katalysierten, wärmehärbaren Harzen, wie Epoxid-, Epoxypolyester-, Vinyl-, Alkyd-, Acryl- und Polyesterharzen, gegebenenfalls modifiziert mit Silizium, Isocyanaten oder Isocyanuraten, anwendbar sind. Die Epoxid- und Epoxypolyesterharze werden mit üblichen Vernetzungsmitteln, wie Säuren, Säureanhydriden, Aminen und dergleichen, vernetzt. Entsprechend kann das Epoxid als Vernetzungsmittel für verschiedene Acryl- oder Polyesterharzsysteme, die durch die Gegenwart von reaktiven Gruppen an der Gerüststruktur modifiziert wurden, angewendet werden.

**[0133]** Die Menge an verwendeter vorliegender Stabilisatorverbindung ist 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das lösungsmittelfreie Bindemittel, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsprozent. Die Bindemittel können in üblichen organischen Lösungsmitteln oder in Wasser gelöst oder dispergiert werden oder können lösungsmittelfrei sein.

**[0134]** Falls in Zwei-Schicht-Lacken verwendet, können die erfindungsgemäßen Verbindungen in die klare Beschichtung oder sowohl in die klare Beschichtung als auch in die pigmentierte Grundbeschichtung eingearbeitet werden.

**[0135]** Um maximale Lichtstabilität zu erreichen, kann die gleichzeitige Anwendung von anderen üblichen Lichtstabilisatoren vorteilhaft sein. Beispiele sind UV-Absorptionsmittel vom Benzophenon-, Benzotriazol-, Acrylsäurederivat-, Oxalanilid-, Aryl-s-triazin- oder Metall-enthaltenden Typ (beispielsweise organische Nickel-

verbindungen). Bei Zwei-Schicht-Systemen können diese zusätzlichen Lichtstabilisatoren zu der klaren beschichteten und/oder pigmentierten Grundbeschichtung gegeben werden.

**[0136]** Wenn solche Stabilisatorkombinationen verwendet werden, ist die Summe aller Lichtstabilisatoren 0,2 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das filmbildende Harz.

**[0137]** Wenn eine wasserlösliche, mit Wasser mischbare oder in Wasser dispergierbare Beschichtung erwünscht ist, werden Ammoniumsalze von sauren, in dem Harz vorliegenden Gruppen gebildet. Die Pulverbeschichtungszusammensetzung kann durch Umsetzen von Methacrylsäureglycidylester mit ausgewählten Alkoholkomponenten hergestellt werden.

**[0138]** Es ist auch denkbar, daß die vorliegenden Verbindungen von besonderem Wert ist, wenn im Zusammenhang mit wasserlöslichen Druckfarben und verwandten polar orientierten Hilfsstoffen verwendet werden, wo die Gegenwart der OH-Einheit bessere Verträglichkeit und bessere Eigenschaften, in bezug auf solche wäßrigen Umgebungen, bereitstellen würde.

**[0139]** Die vorliegenden Verbindungen sind ebenfalls bei der Stabilisierung von Säurekatalysierten wärmehärtenden Harzen, die in dem US-Patent Nr. 5 112 890 offenbart werden, wobei die relevanten Teile davon hierin durch Hinweis einbezogen werden, verwendbar.

**[0140]** Diese Harze werden in eingearbeiteten Emaillelacken und Einbrennlacken angewendet. Gehinderte Amin-Lichtstabilisatoren sind bekanntlich auch beim Stabilisieren einer Vielzahl von organischen Substraten, einschließlich Polymeren, vor den verschlechternden Einflüssen von Sauerstoff und Licht wirksam. Solche gehinderten Amin-Lichtstabilisatoren wurden bei der Stabilisierung von heiß-vernetzbaren Alkyd- oder Acryl-Metallic-Einbrennlacken (siehe US-Patent Nr. 4 426 472) und bei der Stabilisierung Säure-katalysierter Einbrennlacke, die auf heißvernetzbaren Acrylpolyester oder Alkydharzen basieren, (siehe US-Patent Nm. 4 344 876 und 4 426 471) verwendet. Keiner der gehinderten Amin-Lichtstabilisatoren dieser Patente besitzt Strukturen mit einer O-substituierten Hydroxylgruppe, die direkt an dem N-Atom des gehinderten Amins substituiert ist. Die vorliegenden Verbindungen weisen eine solche Substitution auf und sind außerdem noch weniger basisch als die NOR-Verbindungen, die in US-Patent Nr. 5 112 890 beschrieben werden, wie in dem vorliegenden Arbeitsbeispiel 114 ersichtlich.

**[0141]** Bei ihrer industriellen Anwendung werden Emaillelacke mit hohen Feststoffanteilen, basierend auf vernetzbaren Acryl-, Polyester-, Urethan- oder Alkydharzen, mit einem zusätzlichen Säurekatalysator gehärtet. Lichtstabilisatoren, die eine basische Stickstoffgruppe enthalten, sind bei dieser Anwendung im allgemeinen weniger befriedigend. Die Bildung eines Salzes zwischen dem Säurekatalysator und dem Lichtstabilisator führt zur Unverträglichkeit oder Unlöslichkeit und Ausfällung des Salzes und zu einem vermindernden Anteil an Härtung und verminderter Lichtschutzwirkung und mangelhafter Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit.

**[0142]** Die Säure-katalysierten wärmehärtbaren Emaillelacke müssen stabilisiert werden, um bei Endverbrauchsanwendungen ihre Funktion annehmbar auszuüben. Die verwendeten Stabilisatoren sind gehinderte Amine, vorzugsweise jene, die am N-Atom mit einer inerten Blockierungsgruppe substituiert sind, um die Ausfällung des basischen Amins mit dem Säurekatalysator bei gleichzeitiger Verzögerung der Härtung zu verhindern, gegebenenfalls in Kombination mit UV-Absorptionsmitteln, wie vorstehend beschrieben.

**[0143]** Die Stabilisatoren werden benötigt, um den gehärteten Emaillelacken größere Beibehaltung der Haltbarkeit (gemessen durch 20° Glanz, Distinction-Of-Image (DOI), Rißbildung oder Verkreiden) zu verleihen; die Stabilisatoren müssen nicht verzögert härteten (normales Einbrennen für Kraftfahrzeuglacke bei 121°C und niedriges Einbrennen für die Reparatur bei 82°C), wie gemessen durch Härte, Anhaftung, Lösungsmittelbeständigkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit; der Emaillelack sollte beim Härteten nicht vergilben und weitere Farbänderung bei Belichten minimiert werden; die Stabilisatoren sollten in den organischen Lösungsmitteln, die normalerweise in Beschichtungsanwendungen verwendet werden, wie Methylamylketon, Xylol, Essigsäure-n-hexylester, Alkohol und dergleichen, löslich sein.

**[0144]** Die vorliegenden, an dem N-Atom mit einer O-substituierten Einheit, die eine freie Hydroxylgruppe enthält, gehinderten Amin-Lichtstabilisatoren erfüllen jedes dieser Erfordernisse und stellen einzeln oder in Kombination mit einem UV-Absorptionsmittel ausgezeichneten Lichtstabilisierungsschutz für die gehärteten Säure-katalysierten wärmehärtenden Emaillelacke bereit.

**[0145]** Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Harzsysteme, die unter Umgebungsbedingungen vollständig gehärtet werden können. Beispielsweise schließen anwendbare Harze Alkyd-, Acryl-, Polyester- und Epoxidharze ein, wie in S. Paul's "Surface Coatings: Science and Technology" (1985), Seiten 70–310 beschrieben. Verschiedene Acryl- und modifizierte Acrylharze werden in H. Kittel's "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Band 1, Teil 2, auf Seiten 735 und 742 (Berlin 1972) und in "Lackkunstharze" (1977) von H. Wagner und H. F. Sarx, vorstehend zitiert, auf Seiten 229–238 beschrieben. Typische vernetzbare Polyesterharze, die gegen die Wirkung von Licht und Feuchtigkeit stabilisiert werden können, werden beispielsweise in H. Wagner und H. F. Sarx, vorstehend zitiert, auf Seiten 86–99 beschrieben. Die unmodifizierten und modifizierten Alkydharze, die stabilisiert werden können, sind übliche Harze, die in Trades-Sales-, Wartungs- und Nachbeschierungslacken für Kraftfahrzeuge verwendet werden. Beispielsweise basieren solche Beschichtungen auf Alkydharzen, Alkyd/Acrylharzen und Alkyd/Silikonharzen (siehe H. Wagner und H. F. Sarx, vorstehend zitiert, Seiten 99–123), gegebenenfalls vernetzt mit Isocyanaten oder Epoxidharzen.

**[0146]** Zusätzlich werden verschiedene Acryllack-Beschichtungszusammensetzungen in US-Patent Nr. 4 162 249 offenbart. Andere Acryl/Alkydharze mit Polyisocyanatadditiven werden in US-Patent Nr. 4 471 083 offenbart; und Acrylharze, die entweder Aminoesterseitengruppen oder Glycidylseitengruppen enthalten, werden in US-Patent Nr. 4 525 521 beschrieben.

**[0147]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten, bei Umgebungsbedingungen härtenden Beschichtungen sind sowohl für Metallveredelungslacke (metal finish coatings) als auch Unitonlacke (solid shade finishes), insbesondere im Fall von Ausbesserungslacken, geeignet. Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Lacke werden vorzugsweise in üblicher Weise durch zwei Verfahren, entweder durch das Ein-Schicht-Verfahren oder durch das Zwei-Schicht-Verfahren aufgetragen. Bei dem letzteren Verfahren wird die Pigment-enthaltende Grundierungsschich zuerst aufgetragen und dann darauf eine Deckschicht aus Klarlack aufgetragen. In Zwei-Schicht-Lacken verwendet, kann die vorliegende gehinderte Aminverbindung in den Klarlack oder sowohl in den Klarlack als auch in die pigmentierte Grundsicht eingearbeitet werden.

**[0148]** Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls abriebbeständige Beschichtungszusammensetzungen, die zur Beschichtung über Polycarbonate geeignet sind. Solche wie in US-Patent Nr. 5 214 085 beschriebenen Beschichtungen umfassen ein Silylacrylat, wärriges kolloidales Siliziumdioxid, einen Photostarter und gegebenenfalls ein polyfunktionelles Acrylat sowie UV-Absorptionsmittel. Solche Beschichtungen liefern Beständigkeit nach längerem Aussetzen im Freien gegen Sonnenlicht-, Feuchtigkeit-, thermischen Zyklus., der Vergilbung, Delaminierung und Bildung von Mikrorissen und Verminderung der Transparenz verursacht.

**[0149]** Ähnliche gehinderte Amin-Stabilisatoren wurden einzeln und in Kombination mit UV-Absorptionsmitteln angewendet, um die Leistungseigenschaften der bei Umgebung gehärteten Beschichtungssysteme zu verbessern. Trotz solcher Verbesserungen, gibt es noch Bedarf für eine weitere Verzögerung der Photooxidation und des Photoabbaus bei solchen bei Umgebungsbedingungen gehärteten Systemen, und dadurch wird eine erhöhte Wirksamkeit durch Beibehalten der physikalischen Integrität der Beschichtungen bereitgestellt. Eine solche Wirksamkeit kann sich durch Verhinderung von Brüchigkeit, Rißbildung, Korrosion, Erosion, Glanzverlust, Verkreiden und Vergilben der Beschichtung zeigen.

**[0150]** Es wurde nun ermittelt, daß die vorstehend erwähnten Verbesserungen durch Substitution des N-Atoms der gehinderten Amine mit einer Einheit -OR und durch die Anwendung solcher Derivate bei Umgebungsbedingungen gehärteter Beschichtungssysteme, z. B. jenen des US-Patents Nr. 5 124 378, wobei die relevanten Teile davon hierin durch diesen Hinweis einbezogen werden, erreicht werden können. Die vorliegenden Verbindungen sind noch weniger basisch als die Verbindungen von US-5 124 378 und sind besonders gut für diese Aufgabe geeignet. Insbesondere wird die physikalische Integrität der Beschichtungen zu einem höheren Grad bei deutlicher Verminderung des Glanzverlustes und Vergilbens beibehalten. Folglich betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der vorliegenden NOR-Verbindungen, worin die Einheit R weiterhin mit einer Hydroxylgruppe substituiert ist, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stabilisatoren, zum Stabilisieren von bei Umgebungsbedingungen gehärteter Beschichtungen, die auf Alkydharzen basieren; von wärmegehärteten Acrylharzen; Acrylalkydharzen; Acrylalkyd- oder Polyesterharzen, gegebenenfalls modifiziert mit Silizium, Isocyanaten, Isocyanuraten, Ketiminen oder Oxazolidinen; und Epoxidharzen, vernetzt mit Carbonsäuren, Anhydriden, Polyaminen oder Mercaptanen; und Acryl- und Polyesterharz-Systemen, modifiziert mit reaktiven Gruppen in dem Gerüst davon und vernetzt mit Epoxiden; gegen die abbauenden Wirkungen von Licht, Feuchtigkeit und Sauerstoff.

**[0151]** Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls elektrisch abgeschiedene Beschichtungen, die auf Metallsubstrate aufgetragen werden, wobei verschiedene Deckschichten übereinander aufgetragen werden können.

Der Einschluß der vorliegenden Verbindungen in die E-Beschichtung stellt Delaminierungsbeständigkeit für die E-Beschichtungen bereit. Die vorwiegenden Harze in den E-Beschichtungen sind Acryl- oder Epoxidharze. Diese E-Beschichtungen werden in der Europäischen Patentanmeldung EP 0 576 943 A1 beschrieben.

**[0152]** Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls UV gehärtete Beschichtungssysteme unter Verwendung von ungesättigten Acrylharzen, Polyurethanacrylaten, Epoxyacrylaten, Polyesteracrylaten, ungesättigten Polyester/Styrolharzen und/oder Silylacrylaten.

#### Pulverbeschichtungen

**[0153]** Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Pulverbeschichtungsformulierungen, die gegen Photoabbau beständig sein sollen. Anwendbare Harzsysteme schließen Glycidylmethacrylat- oder Acrylat-funktionelle Acrylsäure oder Acrylsäurehybride, vernetzt mit Disäuren oder Anhydriden; Säure oder Anhydrid-funktionelle Acryl- oder Polyesterharze, vernetzt mit TGIC, Hydroxid-funktionelle Acrylsäure- oder Polyesterharze, vernetzt mit Isocyanaten, ein. Die stabilisierte Beschichtung kann eine einzelne Schicht, aufgetragen auf ein Substrat, sein, oder kann ein Klarlack, aufgetragen auf eine Grundschicht auf Wasser- oder Lösungsmittelbasis, sein.

**[0154]** Die stabilisierte Beschichtung kann ebenfalls ein UV-Absorptionsmittel, das aus einer der vorstehend erwähnten Verbindungen besteht, enthalten.

#### Strahlungs gehärtete Systeme

**[0155]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch Strahlungs gehärtete Beschichtungssysteme. Diese Systeme bestehen aus:

- a. Ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen
- b. Mindestens einem Photostarter
- c. Einer oder mehreren der vorliegenden stabilisierenden Verbindungen.

**[0156]** Die Beschichtungszusammensetzung kann ebenfalls einen UV-absorbierenden Stabilisator, der durch eine der erwähnten Klassen wiedergegeben wird, einschließen.

**[0157]** Die Beschichtung kann ebenfalls Pigmente oder andere Färbemittel einschließen, die Opazität oder ästhetische Eigenschaften verleihen sollen.

**[0158]** Die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen können eine oder mehr als eine olefinische Doppelbindung enthalten. Sie können niedermolekulare (monomere) oder hochmolekulare (oligomere) Verbindungen sein.

**[0159]** Typische Beispiele für Monomere, die eine Doppelbindung enthalten, sind Alkyl- oder Methacryl- oder Hydroxyalkylester, beispielsweise Acrylsäuremethyl-, -ethyl-, -butyl-, -2-ethylhexyl- und -2-hydroxyethylester, Acrylsäureisobornylester und Methylacrylsäuremethyl- und -ethylester. Weitere Beispiele für diese Monomere sind Acrylnitrile, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester, wie Essigsäurevinylester, Vinylether, wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkylstyrole, Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

**[0160]** Beispiele für Monomere, die mehr als eine Doppelbindung enthalten, sind Ethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Hexamethylenglycoldiacrylat, Bisphenol-A-Diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)diphenylpropan, Trimethylolpropantriacyrat, Pentaerythrittriacyrat und -tetraacrylat, Pentaerythritdivinylether, Acrylsäurevinylester, Divinylbenzol, Bernsteinsäuredivinylester, Phthalsäurediallylester, Phosphorsäuretriallylester, Triallylisocyanurat- oder Tris(2-acryloylethyl)isocyanurat. Beispiele für polyunge-sättigte Verbindungen mit hohem Molekulargewicht (oligomere) sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte Poly-ether, acrylierte Polyurethane und acrylierte Polyester. Weitere Beispiele für ungesättigte oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die gewöhnlich aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden, die Molekulargewichte von mehr als etwa 500 aufweisen. Ungesättigte oligomere dieses Typs sind auch als Prepolymere bekannt.

**[0161]** Typische Beispiele für ungesättigte Verbindungen sind die Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden und Polymere, die ethylenisch ungesättigte Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen enthalten, einschließlich ungesättigter Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymeren davon, Polybutadien und Butadiencopolymeren, Polyisopren und Isoprenopolymere, Polymere und

Copolymere, die (Meth)acrylsäuregruppen in den Seitenketten enthalten, sowie Gemische von einem oder mehr als einem solcher Polymere.

**[0162]** Erläuternde Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie Linolensäure oder Ölsäure. Acryl- und Methacrylsäure sind bevorzugt.

**[0163]** Geeignete Polyole sind aromatische und vorzugsweise aliphatische und cycloaliphatische Polyole. Aromatische Polyole sind im allgemeinen Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan sowie Novolake und Cresole. Polyepoxide schließen jene, die auf den zitierten Polyolen, vorzugsweise auf den aromatischen Polyolen und Epichlorhydrin, basieren, ein. Weitere geeignete Polyole sind Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in den Seitengruppen enthalten, beispielsweise Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Hydroxyalkylpolymethacrylate oder Copolymere davon. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester-tragende Hydroxylendgruppen.

**[0164]** Erläuternde Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole, die vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, einschließlich Ethylenglycol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycole mit Molekulargewichten von vorzugsweise 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris( $\beta$ -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

**[0165]** Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder mit verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in dem Fall die freien Hydroxylgruppen der Teilester modifiziert, beispielsweise verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert, sein können.

**[0166]** Erläuternde Beispiele für Ester sind: Triacrylsäuretrimethylolpropanester, Triacrylsäuretrimethylolthanester, Trimethacrylsäuretrimethylolpropanester, Trimethacrylsäuretrimethylolethanester, Dimethacrylsäuretetramethylenglycolester, Dimethacrylsäuretriethylenglycolester, Diacrylsäuretetraethylenglycolester, Diacrylsäurepentaaerythritester, Triacrylsäurepentaaerythritester, Tetraacrylsäurepentaaerythritester, Diacrylsäuredipentaerythritester, Triacrylsäuredipentaerythritester, Tetraacrylsäuredipentaerythritester, Pentaacrylsäuredipentaerythritester, Hexaacrylsäuredipentaerythritester, Octaacrylsäuretripentaerythritester, Dimethacrylsäurepentaaerythritester, Trimethacrylsäurepentaaerythritester, Dimethacrylsäuredipentaerythritester, Tetramethacrylsäuredipentaerythritester, Octamethacrylsäuretripentaerythritester, Diitaconsäurepentaaerythritester, Triitaconsäurepentaaerythritester, Pentaitaconsäuredipentaerythritester, Hexaitaconsäuredipentaerythritester, Diacrylsäureethylenglycolester, Diacrylsäure-1,3-butandiolester, Dimethacrylsäure-1,3-butandiolester, Diitaconsäure-1,4-butandiolester, Triacrylsäuresorbitester, Tetraacrylsäuresorbitester, modifizierter Triacrylsäurepentaaerythritester, Tetramethacrylsäuresorbitester, Pentaacrylsäuresorbitester, Hexacrylsäuresorbitester, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Di- und Triacrylsäureglycerinester, Diacrylsäure-1,4-cyclohexanester, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglycol mit Molekulargewichten von 200 bis 1500 oder Gemischen davon. Polyfunktionelle Monomere und Oligomere sind beispielsweise von UCB Chemicals, Smyrna, Georgia, und Sartomer, Exton, Pennsylvania, erhältlich.

**[0167]** Geeignete ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen sind ebenfalls die Amide von gleichen oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen, die vorzugsweise 2 bis 6, bevorzugter 2 bis 4, Aminogruppen enthalten. Beispielhaft für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylenediamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Bis( $\beta$ -aminoethyl)ether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Bis( $\beta$ -aminoethoxy)ethan oder Bis( $\beta$ -aminopropoxy)ethan. Andere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere, die weitere Aminogruppen in der Seitenkette enthalten können und Oligoamide, die Aminoendgruppen enthalten.

**[0168]** Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylenbisacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, Diethylentriamintrismethacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)ethan,  $\beta$ -Methacrylamidoethylmethacrylat, N-[( $\beta$ -Hydroxyethoxy)ethyl]acrylamid.

**[0169]** Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide sind im allgemeinen von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen abgeleitet. Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt werden, wie Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure oder Chlormaleinsäure. Zur Steuerung der Reaktivität des Polyesters und zum Beeinflussen der Vernetzungsdichte und folglich der Produkteigenschaften ist es möglich,

zusätzlich zu den ungesättigten Dicarbonsäuren verschiedene Mengen an gesättigten Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Bernsteinsäure oder Adipinsäure, anzuwenden. Die ungesättigten Polyester können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, wie Styrol, verwendet werden. Die Polyester und Polyamide können ebenfalls von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen, insbesondere von jenen mit langen Ketten, die im allgemeinen 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, abgeleitet sein. Polyurethane sind im allgemeinen jene, die von gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten und gesättigten Diolen abgeleitet sind.

**[0170]** Geeignete Polyesteracrylate oder acrylierte Polyester werden durch Umsetzen von Oligomeren, im allgemeinen Epoxiden, Urethanen, Polyethern oder Polyestern, mit Acrylaten, wie Acrylsäurehydroxyethylester oder Acrylsäurehydroxypropylester, erhalten.

**[0171]** Polybutadien und Polyisopren und Copolymeren davon sind bekannt. Geeignete Comonomere schließen Olefine, wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid ein. Polymere, die (Meth)acrylatgruppen in der Seitenkette enthalten, sind ebenfalls bekannt. Sie können im allgemeinen Reaktionsprodukte von Epoxidharzen, die auf Novolak basieren, mit (Meth)acrylsäure, Homo- oder Copolymeren von Polyvinylalkohol oder dessen Hydroxyalkylderivate, die mit (Meth)acrylsäure verestert sind, oder Homo- und Copolymeren von (Meth)acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind, sein.

**[0172]** Bevorzugte Monomere sind im allgemeinen Acrylsäure- oder Methacrylsäurealkyl- oder -hydroxyalkylester, Styrol, Ethylenglycoldiacrylat, Diacrylsäurepropylenglycolester, Diacrylsäureneopentylglycolester, Diacrylsäurehexamethylenglycolester oder Diacrylsäurebisphenol-A-ester, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)diphenylpropan, Triacrylsäuretrimethylolpropanester, Triacrylsäure- oder Tetraacrylsäurepentapentaerythruster, vorzugsweise Acrylate, Styrol, Diacrylsäurehexamethylenglycol- oder Bisphenol-A-ester, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)diphenylpropan- oder Triacrylsäuretrimethylolpropanester.

**[0173]** Besonders bevorzugte (oligomere) polyungesättigte Verbindungen sind Polyesteracrylate oder ungesättigte Polyesterharze, die aus Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure und einem oder mehr als einem Diol hergestellt werden und die im allgemeinen Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 aufweisen.

**[0174]** Bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

**[0175]** Die photopolymerisierbaren Verbindungen werden als solche oder in beliebigen gewünschten Gemischen angewendet. Es ist bevorzugt, Gemische von Polyol(meth)acrylaten anzuwenden.

**[0176]** Zu den ungesättigten photopolymerisierbaren Verbindungen können auch Bindemittel gegeben werden. Die Zugabe von Bindemitteln ist besonders zweckmäßig, wenn die photopolymerisierbaren Verbindungen flüssige oder viskose Substanzen sind. Die Menge des Bindemittels kann 5–95, vorzugsweise 10–90 und besonders bevorzugt 40–90 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, betragen. Die Auswahl des Bindemittels wird vorzugsweise von dem Anwendungsgebiet und den gewünschten Eigenschaften dafür, wie der Fähigkeit der Zusammensetzungen, in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen entwickelt zu werden, der Anhaftung an Substraten und der Anfälligkeit gegen Sauerstoff, abhängen.

**[0177]** Geeignete Bindemittel sind im allgemeinen Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000 bis 2000000, vorzugsweise 10000 bis 1000000. Erläuternde Beispiele sind: Homo- und Copolymeren von Acrylaten und Methacrylaten, einschließlich Copolymeren von Methacrylsäuremethylester/Acrylsäureethylester/Methacrylsäure, Poly(alkylmethacrylaten), Poly(alkylacrylaten); Celluloseester und -ether, wie Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Butyralpolyvinyl, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyester, wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymeren von Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymeren von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methacrylsäuremethylester und Essigsäurevinylester, Essigsäurepolyvinylester, Copoly(ethylen/Vinylacetat), Polymere, wie Polycaprolactam und Poly(hexamethyleneadipamid), Polyester, wie Poly(ethylenglycolterephthalat) und Poly(hexamethylenglycolsuccinat).

**[0178]** Die ungesättigten Verbindungen können ebenfalls in Anmischung mit nicht photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese Komponenten können physikalisch trocknende Polymere oder Lösungen davon in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat, sein. Die photopolymerisierbaren ungesättigten Monomere können eine Komponente eines radikalisch-kationisch härtbaren Gemisches, wie ein radikalisch-kationisch härtbares Gemisch, sein. Ebenfalls von Be-

deutung sind Systeme, die sowohl thermischen als auch Lichtinduzierten Härtungszyklen unterliegen, wie sie bei Pulverbeschichtungen, Laminaten, bestimmten Klebstoffen und Conformal Coatings verwendet.

**[0179]** Gemische eines Prepolymers mit polyungesättigten Monomeren, die zusätzlich ein weiteres ungesättigtes Monomer enthalten, werden häufig in Anstrichstoffsystemen verwendet. Das Prepolymer bestimmt In diesem Fall hauptsächlich die Eigenschaften des Anstrichstofffilms und der Fachmann kann durch Variieren desselben die Eigenschaften des gehärteten Films beeinflussen. Das polyungesättigte Monomer wirkt als Vernetzungsmittel, das den Anstrichstofffilm unlöslich macht. Das monoungesättigte Monomer wirkt als reaktives Verdünnungsmittel, mit Hilfe dessen die Viskosität, ohne ein Lösungsmittel zu verwenden, vermindert wird. Darüber hinaus sind die Eigenschaften der gehärteten Zusammensetzung, wie Härtungsgeschwindigkeit, Vernetzungsdichte und Oberflächeneigenschaften, von der Auswahl des Monomers abhängig.

**[0180]** Ungesättigte Polyesterharze werden in Zwei-Komponenten-Systemen, gewöhnlich zusammen mit einem monoungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, angewendet.

**[0181]** Binäre elektronenreiche/elektronenarme Monomersysteme werden häufig in dicken pigmentierten Beschichtungen angewendet. Beispielsweise werden Vinylether/ungesättigte Polyester systeme in Pulverbeschichtungen angewendet und Styrol/ungesättigte Polyester systeme werden in Gelbeschichtungen angewendet.

**[0182]** Ein bevorzugtes Verfahren ist jenes, bei dem die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen ein Gemisch von (i) mindestens einer oligomeren Verbindung und (ii) mindestens einem Monomer darstellen.

**[0183]** Ein interessantes Verfahren ist jenes, bei dem die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen ein Gemisch von (i) ungesättigten Polyester, insbesondere jene, die aus Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Phthalsäure und einem oder mehreren als einem Diol hergestellt werden, und die Molekulargewichte von 500 bis 3000 aufweisen, und (ii) Acrylaten, Methacrylaten oder Styrol oder Kombinationen davon darstellen.

**[0184]** Ein bedeutendes Verfahren ist ebenfalls jenes, bei dem die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen ein Gemisch von (i) ungesättigten Polyester und (ii) Acrylaten oder Methacrylaten oder Kombinationen davon darstellen.

**[0185]** Ein weiteres interessantes Verfahren ist jenes, bei dem die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen ein Gemisch von (i) ungesättigten Polyesteracrylaten und (ii) Acrylaten oder Methacrylaten oder Kombinationen davon darstellen.

### Die Synthese von Verbindungen

**[0186]** Die vorliegenden Verbindungen können durch die Umsetzung von Tributylzinnhydrid und einem Halogen-substituierten Alkohol unter Erzeugung von Radikalen mit mittigem Kohlenstoff, die von Nitroxylverbindungen abgefangen werden, hergestellt werden.

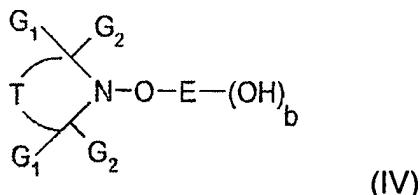
**[0187]** Die vorliegenden Verbindungen können ebenfalls durch Kuppeln eines gehinderten N-Oxylamins mit einem Radikal mit mittigem Kohlenstoff, das durch photochemische oder thermische Zersetzung eines Peresters oder Dialkylperoxids in Gegenwart eines Alkohols erzeugt wird, hergestellt werden. Die vorstehend beschriebenen Brückenverbindungen können gebildet werden, wenn zwei Nitroxylreste mit dem gleichen Lösungsmittelmolekül kuppeln, insbesondere wenn die Menge an Lösungsmittel vermindert ist.

**[0188]** Ein bevorzugtes Herstellungsverfahren der vorliegenden Verbindungen ist die Umsetzung eines gehinderten N-Oxylamins mit einem Radikal mit mittigem Kohlenstoff, das durch Vermischen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung eines Metallions, wie  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Cu}^+$ , und einem Peroxid, wie tert-Butylhydroperoxid oder Wasserstoffperoxid, in Gegenwart eines Alkohollösungsmittels bei einer Temperatur von 20–80°C erzeugt wird. Besonders wirksam ist die Kombination von Eisen(II)chlorid, Eisen(III)chlorid oder Eisen(II)sulfat, besondere Eisen(II)chlorid oder Eisen(III)chlorid und Wasserstoffperoxid. Wasser muß dem Alkohol am Beginn der Reaktion zugesetzt werden, um die Löslichkeit des Metallsalzes zu verbessern oder den Alkohol, der bei der Reaktionstemperatur fest ist, zu lösen. Ein Ligand, wie 2,2'-Dipyridyl, 2,2';6',2"-Terpyridyl, kann zu dem Reaktionsgemisch gegeben werden. Zwei Nitroxylreste können manchmal mit dem gleichen Lösungsmittelmolekül kuppeln, unter Erzeugung von überbrückten Verbindungen, die in einigen vorstehend angeführten

Formeln beschrieben wurden. Die Bildung von Brückenverbindungen ist begünstigter, wenn die Menge an Lösungsmittel vermindert ist.

**[0189]** Einige der vorliegenden Hydroxy-subsituierten N-Alkoxyverbindungen können mit monofunktionellen oder diffunktionellen Estern, Säuren oder Säurechloriden oder Isocyanaten unter Bildung von polymeren Ester- oder Urethanderivaten umgesetzt werden.

**[0190]** Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Synthese der N-(Hydroxyalkoxy)-substituierten gehinderten Amine der Formel IV, wobei die Verbindung der Formel IV den vorstehenden Formeln (1), (6), (7) und (9) entspricht,



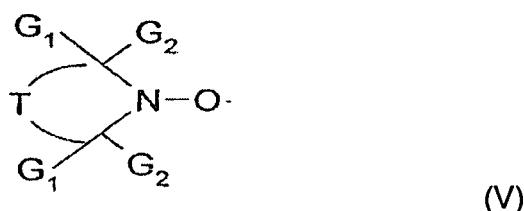
worin

$G_1$  und  $G_2$  unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder  $G_1$  und  $G_2$  zusammen Pentamethylen darstellen;

$T$  einen zweiwertigen organischen Rest darstellt, der zur Vervollständigung eines fünf- oder sechsgliedrigen Rings, der das gehinderte Amin-Stickstoffatom und zwei quaternäre Kohlenstoffatome, substituiert mit  $G_1$  und  $G_2$  enthält, erforderlich ist,

$E$  einen ( $b + 1$ )-wertigen Alkylenrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylenrest mit 3 bis 19 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkenylenrest mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylenrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert mit Phenyl oder mit Phenyl, substituiert mit einem oder zwei Alkyl, mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt; und

$b$  1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass  $b$  die Zahl von gesättigten Kohlenstoffatomen in  $E$  nicht übersteigen darf, und wenn  $b$  2 oder 3 ist, jede Hydroxylgruppe an ein anderes Kohlenstoffatom in  $E$  gebunden ist, dadurch gekennzeichnet, dass man ein N-Oxyl-gehindertes Amin der Formel V



mit einem Alkohol der Formel VI



in Gegenwart eines Peroxids oder organischen Hydroperoxids und einer katalytischen Menge eines Metallsalzes oder Metall-Ligandenkomplexes. umsetzt.

**[0191]** Die N-Oxylverbindungen der Formel V können durch die Reaktion des entsprechenden N-H-gehinderten Amins mit Wasserstoffperoxid und Natriumwolframat, wie von E. G. Rozantsev et al., in *Synthesis*, 1971, 192, beschrieben, oder mit tert-Butylhydroperoxid und Molybdän(VI), wie in US-Patent Nr. 4 691 015 gelehrt, hergestellt werden.

**[0192]** Insbesondere beinhaltet das vorliegende Verfahren die Umsetzung eines Gemisches von 5 bis 100 Mol Alkohol der Formel VI, 1 bis 15 Mol Wasserstoffperoxid oder organischem Hydroperoxid, und 0,001 bis 0,5 Mol Metallsalz oder Metall-Liganden-Komplex pro Mol N-Oxylverbindung der Formel V. Die Umsetzung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20° bis 100°C ausgeführt.

**[0193]** Der Alkohol kann zwei Funktionen dienen, sowohl als Reaktant als auch als Lösungsmittel für die Umsetzung. Ein Produktgemisch kann sich ergeben, wenn der Alkohol nichtäquivalente Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen enthält, die in dem vorliegenden Verfahren reaktiv sind. Beispielsweise kann tert-Butylalkohol nur

ein Produkt ergeben, wohingegen tert-Amylalkohol drei unterschiedliche Reaktionsprodukte ergeben kann. Ein Colösungsmittel kann verwendet werden, wenn der Alkohol bei der Reaktionstemperatur ein Feststoff ist, oder wenn das Metallsalz oder der Metall-Liganden-Komplex in dem Alkohol nicht sehr löslich ist. Typische Colösungsmittel sind Wasser, Methanol und Ethylenglycol.

**[0194]** Das vorliegende Verfahren verwendet hauptsächlich weniger als eine stöchiometrische Menge, bezogen auf Peroxid, eines Übergangsmetallsalzes oder eines Metall-Liganden-Komplexes mit dem Metall, ausgewählt aus Gruppen IVA, VA, VIIA, VIIIA oder IB (Übergangsmetalle, Metalle vom niedrigsten Gewicht in diesen Gruppen sind Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) des Periodensystems. Eisen(II), Eisen(III), Kupfer(I) und Kupfer(II) sind die wirksamsten Katalysatoren. Das Metall kann in Form eines einfachen Salzes, wie ein Metallchlorid oder Sulfat, ein Metallsalz einer organischen Säure, wie Essigsäure oder ein Metalloxid, das ebenfalls ein Kation aus der Gruppe IA oder IIA des Periodensystems enthält, wie Natriummetavanadat, sein. Das Metall kann ebenfalls mit einem Liganden, wie 2,2'-Dipyridyl, Ethylendiamintetraessigsäure oder dessen Dinatriumsalz, Triphenylphosphinoxid, oder dem Anion von Acetylaceton, komplexiert werden. Diese Metall-Liganden-Komplexe sind Handelsgegenstände oder können in situ durch Vermischen eines Metallsalzes mit dem Liganden gebildet werden. Die Menge an Ligand kann geringer sein als jene Menge, die für die vollständige Komplexbildung des Metalls auf der Grundlage seines Oxidationszustands erforderlich ist. Das Metallsalz oder der Metall-Liganden-Komplex können an einen festen Träger, wie Kieselgel, gebunden sein, so daß es wiedergewonnen und wiederverwertet werden kann.

**[0195]** Eine Mineralsäure oder Sulfonsäure können zu dem Reaktionsgemisch in einer Menge, entsprechend bis zu einem Mol pro Mol Nitroxyleinheit, gegeben werden.

**[0196]** Das vorliegende Verfahren kann an der Luft oder in einer Inertatmosphäre, wie Stickstoff oder Argon, ablaufen.

**[0197]** Es gibt verschiedene Varianten des vorliegenden Verfahrens. Eine Variante beinhaltet die Zugabe einer Lösung von wäßrigem Wasserstoffperoxid oder organischem Hydroperoxid zu einem Gemisch des gehinderten N-Oxylamins, des Alkohols und Colösungsmittels (falls verwendet) und Säure (falls verwendet) und Metallsalz oder Metall-Liganden-Komplex, der für die Reaktion auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Die geeignete Temperatur wird durch Steuern der Zugabegeschwindigkeit von Peroxid und/oder durch Verwendung eines Heiz- oder Kühlbades gehalten. Nachdem das Peroxid zugegeben ist, wird das Reaktionsgemisch gerührt, bis die N-Oxyd-Ausgangsverbindung von Formel V verschwunden ist oder nicht mehr zu der Verbindung der Formel IV umgewandelt wird. Die Reaktion wird am besten durch Dünnschicht-Chromatographie, Gas-Chromatographie oder Flüssig-Chromatographie verfolgt. Weitere Portionen von Metallsalz oder Metall-Liganden-Komplex können zugefügt werden, während die Reaktion fortschreitet. Nachdem die erste Peroxidcharge zu dem Reaktionsgemisch gegeben wurde, kann weiteres Peroxid tropfenweise zugegeben werden, um die Reaktion zur Vollständigkeit zu bringen.

**[0198]** Eine zweite Variante des vorliegenden Verfahrens ist die gleichzeitige Zugabe getrennter Lösungen von Peroxid und Nitroxylverbindung zu einem Gemisch des Alkohols, Colösungsmittels (falls verwendet), Säure (falls verwendet) und Metallsalzes oder Metall-Liganden-Komplexes. Die Nitroxylverbindung kann in Wasser oder dem in der Reaktion verwendeten Alkohollösungsmittel gelöst werden. Etwas der Nitroxylverbindung kann vor Beginn der Peroxidzugabe in das Reaktionsgemisch eingeführt werden, und die gesamte Menge an der Nitroxylverbindung sollte vor Ablauf der Peroxidzugabe zugegeben worden sein.

**[0199]** Eine weitere Variante des vorliegenden Verfahrens beinhaltet die gleichzeitige Zugabe getrennter Lösungen von Peroxid und wäßriger oder alkoholischer Lösung des Metallsalzes oder Metall-Liganden-Komplexes zu einem Gemisch von Nitroxylverbindung, dem Alkohol, Colösungsmittel (falls verwendet) und Säure (falls verwendet). Etwas des Metalls kann vor Beginn der Peroxidzugabe in das Reaktionsgemisch eingeführt werden.

**[0200]** Eine weitere Variante des vorliegenden Verfahrens ist die gleichzeitige Zugabe gesonderter Lösungen des Peroxids, der wäßrigen oder Alkohollösung der Nitroxylverbindung und einer wäßrigen oder Alkohollösung des Metallsalzes oder Metall-Liganden-Komplexes zu dem Alkohol, Colösungsmittel (falls verwendet) und der Säure (falls verwendet). Ein Teil der Nitroxylverbindung und/oder des Metallsalzes oder Metall-Liganden-Komplexes kann vor Beginn der Peroxidzugabe in das Reaktionsgemisch eingeführt werden. Die gesamte Nitroxylverbindung sollte vor Ablauf der Peroxidzugabe zugegeben worden sein.

**[0201]** Wenn bei der Umsetzung Säure verwendet wird, kann die Säure als eine Portion zu Beginn der Reaktion zugegeben werden oder eine Portion der Säure kann zu Beginn der Reaktion und der Rest während des Reaktionsablaufs zugegeben werden; oder die gesamte Säure kann zugegeben werden, während die Reaktion abläuft. Ein Teil oder die gesamte Säure kann mit dem Metallsalz vermischt werden, wenn das Metallsalz als Lösung zugegeben wird, während die Reaktion abläuft.

**[0202]** Wenn ein Metalligandenkomplex *in situ* hergestellt wird, werden das Metallsalz und der Ligand zweckmäßig vor der Kontaktnahme mit der Nitroxylverbindung vermischt.

**[0203]** Am Ende der Reaktion sollte das restliche Peroxid sorgfältig zersetzt werden, bevor beliebige Produkte gewonnen werden.

#### Bevorzugte Verfahren

**[0204]** G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> in Formel (IV) und (V) sind vorzugsweise Methyl. T ist vorzugsweise 2-Hydroxy-1,3-propan-diyli oder 2-Oxo-1,3-propandiyl.

**[0205]** Wenn b 1 ist, stellt E-(OH) einen Rest mit mittigem Kohlenstoff, vorzugsweise gebildet aus 2-Methyl-2-propanol (= tert-Butylalkohol), 2-Propanol, 2,2-Dimethyl-1-propanol, 2-Methyl-2-butanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1-Dodecanol, 1-Octadecanol, 2-Butanol, 2-Pentanol, 2-Ethyl-1-hexanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Allylalkohol, Phenethylalkohol oder 1-Phenyl-1-ethanol, dar; und besonders bevorzugt wird E-(OH) aus 2-Methyl-2-propanol oder Cyclohexanol gebildet,

**[0206]** Wenn b 2 ist, stellt E-(OH)<sub>2</sub> einen Rest mit mittigem Kohlenstoff, vorzugsweise gebildet aus 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Di-methyl-1,3-propandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexan-diol oder 1,4-Cyclohexandiol, dar; und besonders bevorzugt wird E-(OH)<sub>2</sub> aus 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol oder 1,4-Cyclohexandiol gebildet.

**[0207]** Wenn b 3 ist, stellt E-(OH)<sub>3</sub> einen Rest mit mittigem Kohlenstoff, vorzugsweise gebildet aus 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan, 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, 1,2,4-Butantriol oder 1,2,6-Hexantriol, dar; besonders bevorzugt wird E-(OH)<sub>3</sub> aus 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan oder 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol gebildet.

**[0208]** b ist vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1.

**[0209]** Bevorzugte Produkte des vorliegenden Verfahrens sind die Verbindungen der vorstehend beschriebenen Formeln (1) bis (30).

**[0210]** Vorzugsweise sind die Peroxide Wasserstoffperoxid, die Additionsverbindung von Harnstoff und Wasserstoffperoxid, tert-Butylhydroperoxid, tert-Amylhydroperoxid und Cumolhydroperoxid. Bevorzugter sind die Peroxide Wasserstoffperoxid und die Additionsverbindung von Harnstoff und Wasserstoffperoxid und besonders bevorzugt Wasserstoffperoxid.

**[0211]** Das Wasserstoffperoxid kann 15 bis 50 Gewichtsprozent Lösung in Wasser, vorzugsweise 30 bis 50 Gewichtsprozent Lösung in Wasser, sein.

**[0212]** Vorzugsweise sind die Metalle ausgewählt aus den Gruppen IVA, VA, VIIA, VIIIA und IB des Periodensystems. Bevorzugter sind Eisen(II), Eisen(III), Kupfer(I), Kupfer(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Mangan(II), Mangan(III), Vanadium(II), Vanadium(III), Cer(III) und Titan(III). Am meisten bevorzugt sind Eisen(II), Eisen(III), Kupfer(I) und Kupfer(II).

**[0213]** Vorzugsweise sind die Gegenionen für die vorstehenden Metalle Chlorid, Sulfat, Acetylacetonat (AcAc), Acetat, Citrat, Oxalat, Nitrat, Perchlorat, Cyanid, Hydroxid, Phosphat, Pyrophosphat und Oxid.

**[0214]** Vorzugsweise sind die Liganden für die vorstehenden Metalle 2,2'Dipyridyl, 2,2';6,2"-Terpyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Ethyldiamintetraessigsäure, Ethyldiamintetraessigsäuredinatriumsalz, Pyridin, Picolinsäure, 2-Pyrazincarbonsäure, aromatische Diimine, die aus der Reaktion von Anilin oder substituierten Anilinen mit 1,2-Diketonen, wie 2,3-Butandion und Triphenylphosphinoxid, gebildet werden.

**[0215]** Vorzugsweise sind die Metallsalze Eisen(II)chlorid, Eisen(III)chlorid, Eisen(III)acetylacetonat, Eisen(III)phosphat, Eisen(III)pyrophosphat, Eisen(II)phosphat, Eisen(II)sulfat, Eisen(III)sulfat, Eisen(II)acetat, Eisen(III)citrat, Eisen(II)oxalat, Eisen(III)oxalat, Eisen(III)nitrat, Eisen(II)perchlorat, Eisen(III)perchlorat, Kupfer(I)chlorid, Kupfer(II)chlorid, Kupfer(I)sulfat, Mangan(II)chlorid, Natriummetavanadat, Titan(III)chlorid, Vanadium(II)chlorid und Vanadium(III)chlorid. Besonders bevorzugte Metallsalze sind Eisen(II)chlorid, Eisen(III)chlorid, Eisen(III)acetylacetonat, Eisen(III)phosphat, Eisen(III)pyrophosphat, Eisen(II)phosphat, Eisen(II)sulfat, Eisen(III)sulfat und Kupfer(II)sulfat.

**[0216]** Vorzugsweise sind die Metall-Liganden-Komplexe jene aus Eisen(II)-, Eisen(III)-, Kupfer(I)- oder Kupfer(II)salzen und 2,2'-Dipyridyl-, Triphenylphosphinoxid-, Ethyldiamintetraessigsäure oder Ethyldiamintetraessigsäuredinatriumsalz. Besonders bevorzugte Metall-Liganden-Komplexe sind jene aus Eisen(II)chlorid oder Eisen(III)chlorid und 2,2'-Dipyridyl.

**[0217]** Vorzugsweise sind die Säuren Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure), Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Oxasäure, Trifluoressigsäure, Polyphosphorsäure und Phosphorsäure; besonders bevorzugt ist die Säure Methansulfonsäure, Polyphosphorsäure oder Phosphorsäure.

**[0218]** Die bevorzugte Menge an Alkohollösungsmittel für das vorliegende Verfahren hängt in einem Ausmaß von der jeweiligen Zahl an reaktiven Wasserstoffatomen an den Alkoholreaktanten und der gehinderten Amin-Nitroxyl-Verbindung ab. Die Reaktion wird im allgemeinen mit einem Verhältnis von 5 bis 100 Mol Lösungsmittel pro Mol Nitroxyleinheit, wobei das bevorzugte Verhältnis 10 bis 50 Mol pro Mol Nitroxyleinheit ist und das besonders bevorzugte Verhältnis 10 bis 30 Mol Lösungsmittel pro Mol Nitroxyleinheit ist, ausgeführt. Ein Colösungsmittel kann vorliegen, das vorzugsweise aus Wasser, Methanol, Ethylenglycol oder Gemischen davon ausgewählt ist.

**[0219]** Die bevorzugte Menge an Wasserstoff oder organischem Hydroperoxid ist 1 bis 20 Mol pro Mol Nitroxyleinheit, wobei die bevorzugtere Menge 1 bis 5 Mol Peroxid pro Mol Nitroxyleinheit ist und die bevorzugteste Menge 1 bis 3 Mol Peroxid pro Mol Nitroxyleinheit ist.

**[0220]** Die bevorzugte Menge an Metallsalz oder Metall-Liganden-Komplex ist 0,001 bis 0,5 Moläquivalent pro Mol Nitroxyleinheit, wobei ein Verhältnis von 0,001 bis 0,05 Mol Metallsalz oder Metall-Liganden-Komplex pro Mol Nitroxyleinheit besonders bevorzugt ist.

**[0221]** Wenn in dem vorliegenden Verfahren eine Säure verwendet wird, ist die bevorzugte Menge der Säure 0,01 bis 1 Moläquivalent pro Mol Nitroxyleinheit, wobei ein Verhältnis von 0,01 bis 0,5 Moläquivalenten Säure pro Mol Nitroxyleinheit besonders bevorzugt ist.

**[0222]** Die Reaktion wird gewöhnlich bei 20° bis 100°C, vorzugsweise bei 60° bis 100°C, ablaufen.

**[0223]** Die nachstehenden Beispiele sind nur zu Erläuterungszwecken vorgesehen und sollen die vorliegende Erfindung in keiner Weise begrenzen. Raumtemperatur bedeutet eine Temperatur im Bereich von 20–25°C.

#### Abkürzungen:

v	Volumenteile
w	Gewichtsteile
<sup>1</sup> H-NMR	kernmagnetische Resonanz (NMR) von <sup>1</sup> H
m/z	Massenspektrometrie (Atom-Einheiten)
amu	Molekulargewicht in g/Mol (= Atom-Einheiten).

**[0224]** Beispiele P1-P erläutern das neue Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen. Beispiel P1 erläutert die Verwendung von Eisen(III)chlorid in dem vorliegenden Verfahren.

#### Beispiel P1 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0225]** Eine Lösung von 9,4 g (140 mMol) von 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid, vermischt mit 20 ml tert-Butylalkohol, wird innerhalb vier Stunden bei 45–50°C zu einem Gemisch von 3,44 g (20,0 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 0,125 g (0,77 mMol) wasserfreiem Eisen(III)chlorid, 30 ml tert-Butyl-

alkohol und 10 ml Wasser gegeben. Die Temperatur wird dann 19 Stunden bei 45–50°C gehalten. Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß weniger als 1% der Nitroxyl-Ausgangsverbindung vorliegt.

**[0226]** Beispiel P2 zeigt das Wiedergewinnen eines Metallkatalysators auf einem festen Träger.

#### Beispiel P2 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0227]** 2,2'-Dipyridyl (0,16 g, 1,0 mMol) und 2,54 g (0,80 mMol) 5% Eisen(III)chlorid auf Siliziumdioxidgel werden zusammen mit 30 ml tert-Butylalkohol, der auf 45°C erhitzt wird, gerührt. Dem Gemisch werden 3,44 g (20,0 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 10 ml Wasser zugesetzt. Eine Lösung von 9,4 g (138 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid, vermischt mit 20 ml tert-Butylalkohol, wird innerhalb vier Stunden bei 45–50°C zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Die Temperatur wird 30 Minuten bei 45–50°C gehalten. Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß die Nitroxyl-Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt ist, unter Bildung von mehr als 90% der Titelverbindung.

**[0228]** Das Kieselgel wird durch Filtration abgetrennt und der vorstehende Versuch wird wiederholt unter Verwendung wiedergewonnenen Kieselgels. Nachdem nahezu das gesamte Peroxid zu dem Reaktionsgemisch innerhalb von 4,5 Stunden gegeben wurde, zeigt Gaschromatographie, daß 36% der Nitroxyl-Ausgangsverbindung noch vorliegen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für weitere 19 Stunden auf 45–50°C erhitzt, wobei nur noch 5% der Nitroxyl-Ausgangsverbindung verblieben.

#### Beispiel P3 (nicht erfindungsgemäß)

Reaktion von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Isopropylalkohol

**[0229]** 2,2'-Dipyridyl (0,156 g, 1 mMol) wird zu einem Gemisch von 0,20 g (1 mMol) Eisen(II)chloridtetrahydrat in 30 ml Isopropylalkohol bei 40°C gegeben. Zu diesem Gemisch werden 3,44 g (20 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 10 ml Wasser gegeben. Eine Lösung von 9,4 g (138 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid in 20 ml Isopropylalkohol wird innerhalb sieben Stunden bei 40–45°C zu dem vorstehenden Gemisch gegeben. Das rohe Reaktionsgemisch wird abgekühlt und mit 0,5 g Natriumborhydrid umgesetzt. Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Analyse zeigt, daß die Hauptkomponente des Reaktionsgemisches 4-Hydroxy-1-(2-hydroxypropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (*m/z* = 231) ist.

#### Beispiel P4

Reaktion von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on mit tert-Amylalkohol

**[0230]** 2,2'-Dipyridyl (0,078 g, 0,50 mMol) wird zu einem Gemisch von 0,99 g (5,0 mMol) Eisen(II)chloridtetrahydrat in 150 ml tert-Amylalkohol bei 25°C gegeben. Zu diesem Gemisch werden 0,2 g Tetrabutylammoniumchlorid und 17,2 g (101 mMol) 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on gegeben. Eine Lösung von 29,5 g (434 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird innerhalb drei Stunden bei 25–30°C zu dem vorstehenden Gemisch gegeben. Wäßrige Natriumsulfatlösung wird zum Zersetzen von Peroxiden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird sorgfältig mit Essigsäureethylester extrahiert unter Bereitstellung von 23,4 g eines orangen Öls. Gaschromatographie/Massenspektrometrieanalyse zeigt, daß das Öl drei Hauptreaktionsprodukte in einem nahezu 2:2:1-Verhältnis (Flächenprozent) enthält. Diese drei Produkte stimmen mit der Reaktion der Nitroxyl-Ausgangsverbindung mit jedem der möglichen Kohlenstoffreste, die aus tert-Amylalkohol gebildet werden, überein.

#### Beispiel P5

Reaktion von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on mit 1-Butanol

**[0231]** Das Verfahren von Beispiel P4 wird mit 150 ml n-Butylalkohol anstelle von tert-Amylalkohol wiederholt. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergibt 19,2 g eines orangen Öls. Gaschromatographie/Massenspektrometrieanalyse weist aus, daß die drei Komponenten des Produktgemisches der Reaktion der Nitroxyl-Ausgangsverbindung mit den Resten, die durch Wasserstoffabspaltung von 1-Butanol gebildet werden, entspricht.

## Beispiel P6

Reaktion von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on mit Neopentylglycol

**[0232]** Das Verfahren von Beispiel P4 wird mit einem Gemisch von 400 ml 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (= Neopentylglycol) und 55 ml Wasser anstelle von tert-Amylalkohol wiederholt. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergibt 14,0 g eines braunen Öls.

## Beispiel P7

Reaktion von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on mit 2-Octanol

**[0233]** Das Verfahren von Beispiel P4 wird mit einem Gemisch von 150 ml 2-Octanol anstelle von tert-Amylalkohol wiederholt. Das Peroxid wird innerhalb eines Zeitraums von sechs Stunden bei 25–30°C zugegeben und das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergibt 19,4 g eines orangen Öls. Gaschromatographie/Massenspektrometrieanalyse weist aus, daß fünf der Komponenten des Produktgemisches der Umsetzung der Nitroxyl-Ausgangsverbindung mit Resten, gebildet durch Wasserstoffabspaltung von 2-Octanol, entsprechen.

**[0234]** Beispiele P8–P12 weisen die Verwendung von Mineralsäure mit verschiedenen Eisensalzen in dem vorliegenden Verfahren aus.

## Beispiel P8 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0235]** Eine Lösung von 17,2 g (100 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, gelöst in 40 ml Wasser, und Dreiviertel einer Lösung von 25,0 g (0,37 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb drei Stunden bei 40°C zu einem Gemisch von 1,12 g (4,0 mMol) Eisen(II)sulfatheptahydrat, 25 ml Wasser, 0,5 ml 98%iger Schwefelsäure und 200 ml tert-Butylalkohol gegeben. Nach Abschluß der Nitroxylzugabe werden 0,145 g (0,5 mMol) Eisen(II)sulfatheptahydrat, 0,1 ml 98%ige Schwefelsäure und 1–2 ml Wasser zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das verbleibende eine Viertel der Peroxidlösung wird innerhalb einer Stunde bei 40°C zugegeben. Eine Stunde später wird eine Lösung von 2,9 g (40 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid tropfenweise zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Nach weiteren 1,3 Stunden wird eine Lösung von 0,14 g (0,5 mMol) Eisen(II)sulfatheptahydrat, 0,15 ml 98%iger Schwefelsäure und 1–2 ml Wasser in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 40 Minuten bei 40°C gerührt. Nachdem die Peroxide mit Natriumsulfat zersetzt sind, wird das Reaktionsgemisch mit Natriumhydroxid und Natriumborhydrid behandelt und aufkonzentriert. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester gelöst und durch Kieselgel geleitet, unter Bereitstellung von 20,5 g (84% Ausbeute) der Titelverbindung als weißer Feststoff.

## Beispiel P9 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0236]** Eine Lösung von 34,5 g (200 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, gelöst in 75 ml Wasser, und eine Lösung von 49,5 g (0,73 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb sieben Stunden bei 40°C zu einem Gemisch von 1,61 g (8,1 mMol) Eisen(II)chloridtetrahydrat, 50 ml Wasser, 1,6 ml 37%iger Salzsäure und 390 ml tert-Butylalkohol gegeben. Etwa vier Stunden nach der Zugabe wird eine Lösung von 0,22 g (1,1 mMol) Eisen(II)chloridtetrahydrat, 0,2 ml 37%iger Salzsäure und 1–2 ml Wasser zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktion wird dann durch Zugeben einer Lösung von 0,11 g (0,55 mMol) Eisen(II)chloridtetrahydrat, 0,1 ml 37%iger Salzsäure und 1–2 ml Wasser und einer Lösung von 5,8 g (85 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid unter Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 40°C beendet. Das Reaktionsgemisch wird zur Entfernung von Feststoffen filtriert, mit Natriumsulfit gestoppt, mit Natriumhydroxid und Natriumborhydrid behandelt und aufkonzentriert. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester gelöst und durch eine Kieselgelsäule geleitet unter Bereitstellung von 42,6 g (87% Ausbeute) der Titelverbindung als weißer Feststoff.

## Beispiel P10 (nicht erfindungsgemäß)

## 4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0237]** Eine Lösung von 17,2 g (100 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, gelöst in 50 ml Wasser, und eine Lösung von 25,3 g (0,37 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb von 3–3,5 Stunden bei 40°C zu einem Gemisch von 0,27 g (1,0 mMol) Eisen(III)chloridhexahydrat, 25 ml Wasser, 1,1 ml 37%iger Salzsäure und 200 ml tert-Butylalkohol gegeben. Etwa zwei Stunden nach der Zugabe werden 0,5 ml 37%ige Salzsäure zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Nachdem die Peroxidzugabe vollständig ist, werden 1,2 ml 37%ige Salzsäure zugesetzt und das Reaktionsgemisch wird 3,5 Stunden auf 40–50°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugeben von zwei Portionen 0,3 ml 37%iger Salzsäure unter Erhitzen des Reaktionsgemisches für 5,5 Stunden auf 45°C beendet. Die Aufarbeitung wird wie in Beispiel P9 ausgeführt und liefert 21,5 g (88% Ausbeute) der Titelverbindung als weißer Feststoff. Gaschromatographie zeigt, daß das Produkt eine Reinheit größer als 96% aufweist.

## Beispiel P11 (nicht erfindungsgemäß)

## 4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0238]** Eine Lösung von 17,2 g (100 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, gelöst in 40 ml Wasser, und Dreiviertel einer Lösung von 25,0 g (0,37 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb 2,5 Stunden bei 40°C zu einem Gemisch von 1,46 g (4,1 mMol) Eisen(III)acetylacetonat, 25 ml Wasser, 0,5 ml 98%iger Schwefelsäure und 200 ml tert-Butylalkohol gegeben. Nach Beendigung der Nitroxylzugabe werden 0,18 g (0,5 mMol) Eisen(III)acetylacetonat zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das verbleibende eine Viertel der Peroxidlösung wird innerhalb einer Stunde bei 40°C zugesetzt. Nach Erhitzen für zwei Stunden zeigt Gaschromatographie, daß weniger als 10% Nitroxylverbindung in dem Reaktionsgemisch verbleiben. Schwefelsäure (0,3 ml) und eine Lösung von 4,9 g (72 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden bei 40°C zu dem Reaktionsgemisch gegeben und das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie in Beispiel P9 liefert 18,1 g (74% Ausbeute) der Titelverbindung als weißer Feststoff..

## Beispiel P12 (nicht erfindungsgemäß)

## 4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

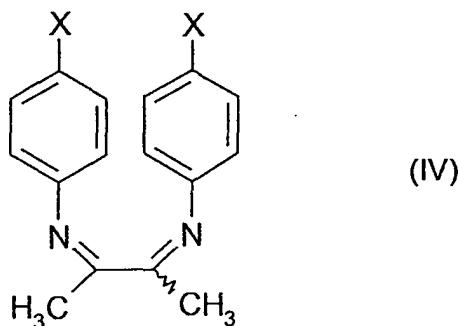
**[0239]** Wenn das Verfahren von Beispiel P11 ohne die Zugabe von Schwefelsäure wiederholt wird, verbleiben 69% der Nitroxyl-Ausgangsverbindung 1,5 Stunden, nachdem die Peroxidzugabe beendet ist. Dies wird der Menge von nur 10% Nitroxylverbindung, die in Beispiel P11 in vergleichbarer Zeit verbleiben, gegenübergestellt.

## Beispiel P13

## 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on

**[0240]** Eine Lösung von 23,6 g (347 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird innerhalb 7,5 Stunden zu einem Gemisch von 17,0 g (100 mMol) von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on, 0,994 g (5 mMol) Eisen(II)chloridtetrahydrat, 1 ml 37%iger Salzsäure, 360 ml tert-Butylalkohol und 120 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit Kaliumchlorid gesättigt und die wäßrige Schicht wird mit tert-Butylalkohol extrahiert. Die vereinigten organischen Schichten werden zu einem orangen Öl aufkonzentriert. Das Öl wird in Methylenchlorid gelöst und durch Flashchromatographie an Kieselgel mit 4:1 (V/V) Hexan:Essigsäureethylester gereinigt. Das sich ergebende gelbe Öl wird kristallisiert unter Bereitstellung von 8,3 g eines weißen Feststoffs, der bei 57–60°C schmilzt. Das isolierte Produkt wird in einen Gaschromatographen eingespritzt und weist die gleiche Retentionszeit wie eine authentische Probe der Titelverbindung auf.

**[0241]** Beispiele P14, P15 und P16 erläutern die Wirkung von verschiedenen Liganden der Formel (IV)



auf die Bildung der Verbindung von Beispiel P13.

#### Beispiel P14

1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on

**[0242]** Zu einem Gemisch von 0,994 g (5 mMol) Eisen(II)chloridtetrahydrat und 150 ml tert-Butylalkohol werden bei 35°C nacheinander 1,18 g (5,0 mMol) N,N'-(1,2-Dimethyl-1,2-ethandiyilden)bis(benzolamin), worin in Formel IV X Wasserstoff darstellt, und 17,0 g (100 mMol) 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on gegeben. Eine Lösung von 47,5 g (700 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid, gemischt mit 60 ml tert-Butylalkohol, wird innerhalb acht Stunden bei 35–40°C zu dem vorstehenden Gemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 16 Stunden bei 40°C gerührt. Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß weniger als 4% Ausgangs-Nitroxyl vorliegen. Die Feststoffe werden durch Filtration entfernt und das Filtrat wird mit wäßrigem Natriumsulfit zur Zersetzung von überschüssigem Peroxid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird sorgfältig mit Essigsäureethylester extrahiert unter Bereitstellung nach Aufkonzentrierung von 21,4 g Rohprodukt, das mehr als 93% der Titelverbindung, bezogen auf Gaschromatographie, enthält.

#### Beispiel P15

1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on

**[0243]** Beispiel P14 wird wiederholt unter Verwendung von 1,48 g (5 mMol) N,N'-(1,2-Dimethyl-1,2-ethandiyilden)bis(4-methoxybenzolamin), worin in Formel IV X Methoxy darstellt, anstelle von N,N'-(1,2-Dimethyl-1,2-ethandiyilden)bis(benzolamin), worin in Formel IV X Wasserstoff darstellt. Analyse durch Gaschromatographie zeigt 3% Nitroxyl-Ausgangsverbindung, die am Ende der Reaktionszeit vorliegen. Nach Aufarbeitung liefert das Reaktionsgemisch 17,7 g eines orangen Materials, das 97% der Titelverbindung, wie durch Gaschromatographie ersichtlich, enthält.

#### Beispiel P16

1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on

**[0244]** Beispiel P14 wird wiederholt unter Verwendung von 5,0 mMol N,N'-(1,2-Dimethyl-1,2-ethandiyilden)bis(4-chlorbenzolamin), worin in Formel IV X Chlor darstellt, anstelle von N,N'-(1,2-Dimethyl-1,2-ethandiyilden)bis(benzolamin), worin in Formel IV X Wasserstoff darstellt.

#### Beispiel P17

4-Benzoyloxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0245]** Eine Lösung von 18,4 g (0,27 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid, vermischt mit 50 ml tert-Butylalkohol, wird innerhalb zwei Stunden zu einem Gemisch von 24,9 g (0,090 Mol) 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 7,13 g (0,036 Mol) Eisen(II)chloridtetrahydrat, 3,7 g (0,030 Mol) Picolinsäure und 150 ml tert-Butylalkohol bei 60°C gegeben. Die Reaktionstemperatur wird fünf Stunden, nachdem die Peroxid-Zugabe beendet ist, bei 60°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird zum Entfernen von Feststoffen filtriert und das Filtrat wird 30 Minuten mit 1 Liter 10%iger wäßriger Natriumsulfatlösung zum Zersetzen von überschüssigem Peroxid gerührt. Die wäßrige Lösung wird dreimal mit Methylenechlorid extrahiert und die vereinigten organischen Schichten werden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich zu einem orangen Öl aufkonzentriert. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel mit 4:1 (V/V) Hexan:Essigsäureethylester.

Iester ergibt 12,0 g eines bernsteinfarbenen Öls. Das Produkt wird als die Titelverbindung durch NMR- und Massenspektrometrieanalyse bestätigt.

**[0246]** Beispiel P18 zeigt die Wirkung des Weglassens von Picolinsäure aus Beispiel P17.

#### Beispiel P18

4-Benzoyloxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0247]** Eine Lösung von 20,4 g (0,30 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid, vermischt mit 25 ml tert-Butylalkohol, wird innerhalb drei Stunden zu einem Gemisch von 27,6 g (0,10 Mol) von 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 7,13 g (0,036 Mol) Eisen(II)chloridtetrahydrat und 115 ml tert-Butylalkohol bei 40°C gegeben. Die Reaktionstemperatur wird zwanzig Stunden, nachdem die Peroxidzugabe beendet ist, bei 40°C gehalten. Das rohe Reaktionsgemisch wird durch Flashchromatographie an Kieselgel unter Bereitstellung von 16,2 g der Titelverbindung gereinigt.

#### Beispiel P19

Reaktion von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat mit Neopentylalkohol

**[0248]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat und Eisen(II)chlorid in Neopentylalkohol gemäß dem Verfahren von Beispiel P18 gegeben.

#### Beispiel P20 (nicht erfindungsgemäß)

Reaktion von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Neopentylglycol

**[0249]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chlorid in Neopentylglycol gemäß dem Verfahren von Beispiel P18 gegeben.

#### Beispiel P21

Reaktion von 4-Octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-piperidin mit tert-Amylalkohol

**[0250]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chlorid in tert-Amylalkohol gemäß dem Verfahren von Beispiel P18 gegeben.

#### Beispiel P22

Reaktion von 4-Octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-piperidin mit tert-Butylalkohol

**[0251]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chlorid in tert-Butylalkohol gemäß dem Verfahren von Beispiel P18 gegeben.

#### Beispiel P23

Reaktion von 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Propylenglycol

**[0252]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chloridtetrahydrat in Propylenglycol gemäß dem Verfahren von Beispiel P18 gegeben.

#### Beispiel P24

Reaktion von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on mit Trimethylenglycol

**[0253]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on und Eisen(II)chloridtetrahydrat in Trimethylenglycol gemäß dem Verfahren von Beispiel P18 gegeben.

## Beispiel P25

Reaktion von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat mit 2-Propanol

**[0254]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat und Eisen(II)chloridtetrahydrat in 2-Propanol gemäß dem Verfahren von Beispiel P18 gegeben.

## Beispiel P26

Reaktion von 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit 1,4-Butandiol

**[0255]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chloridtetrahydrat in 1,4-Butandiol gemäß dem Verfahren von Beispiel P18 gegeben.

## Beispiel P27

Reaktion von 4-Hexyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Pinacol

**[0256]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Hexyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chloridtetrahydrat in Pinacol gemäß dem Verfahren von Beispiel P18 gegeben.

## Beispiel P28 (nicht erfindungsgemäß)

Reaktion von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit 2-Ethyl-1-hexanol

**[0257]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chloridtetrahydrat in 2-Ethyl-1-hexanol gemäß dem Verfahren von Beispiel P18 gegeben.

**[0258]** Beispiele P38–P47 zeigen die Wirksamkeit von verschiedenen Metallen in dem vorliegenden Verfahren.

## Beispiel P38 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0259]** Eine Lösung von 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 100 mMol pro Stunde und gleichzeitig eine Lösung von 17,2 g (100 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, gelöst in 40–45 ml Wasser, mit einer Geschwindigkeit von 35–50 mMol pro Stunde zu einem Gemisch von Metallsalz, Säure, falls verwendet, 25 ml Wasser und 200 ml tert-Butylalkohol, gehalten bei 35–45°C, gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 35–45°C gehalten, nachdem alle Reaktanten zugesetzt sind und in einigen Fällen wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Gaschromatographie verfolgt. Die Ergebnisse werden nachstehend tabellarisch angeführt.

## Tabelle

Bildung von 4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin  
unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und verschiedenen Metallen

Mol% Metall <sup>a</sup>	Mol% Säure <sup>a</sup>	Mol H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	Ausbeute <sup>c</sup>
4% CoCl <sub>2</sub>	10% HCl	2,9	3%
11% MnCl <sub>2</sub>	10% HCl	3,6	16%
4% NaVO <sub>3</sub>	keine	1,5	<1%
4% CeCl <sub>3</sub>	keine	1,5	<1%
4% TiCl <sub>3</sub>	60% HCl	3,5	2%
4% VCl <sub>2</sub>	10% HCl	2,2	1%
4% VCl <sub>3</sub>	10% HCl	3,6	6%

- (a) Mol pro Mol von Nitroxyl-Ausgangsmaterial;
- (b) Mol Peroxid, zugegeben zur Reaktion pro Mol Nitroxyl-Ausgangsmaterial; und
- (c) Gaschromatographische Ausbeuten, bezogen auf integrierte Fläche der Titelverbindung bezüglich der Gesamtfläche von allen gehinderten Aminkomponenten, die in dem Reaktionsgemisch vorliegen.

## Beispiel P39

1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on

**[0260]** Eine Lösung von 1,0 g (15 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid in 5 ml tert-Butylalkohol wird innerhalb 30 Minuten bei 60°C zu einem Gemisch von 0,5 g (2,9 mMol) 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on, 0,1 g (0,16 mMol) N,N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidien)-1,2-cyclohexandiaminomangan(II)chlorid (Jacobsen's Katalysator) und 10 ml tert-Butylalkohol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 60°C über Nacht gerührt. Gaschromatographie zeigt, daß 2,5% der Titelverbindung in dem Reaktionsgemisch vorliegen.

## Beispiel P40

1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on

**[0261]** Das Verfahren von Beispiel P39 wird unter Verwendung von 0,25 g (1,05 mMol) Cobalt(II)chloridhexahydrat anstelle von dem Jacobsen's Katalysator wiederholt. Gaschromatographie zeigt, daß 9% der Titelverbindung in dem Reaktionsgemisch vorliegen.

## Beispiel P41 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0262]** Eine Lösung von 0,25 g (1,0 mMol) Kupfer(II)sulfatpentahydrat in 5 ml Wasser wird zu einer Lösung von 0,16 g (1,0 mMol) 2,2'-Dipyridyl in 120 ml tert-Butylalkohol gegeben. Zu dieser Lösung werden 8,6 g (50 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin gegeben. Eine Lösung von 13,6 g (200 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid, vermischt mit 13 ml tert-Butylalkohol, wird tropfenweise zu dem Reaktionsgemisch innerhalb drei Stunden bei 23–40°C gegeben. Das Gemisch wird dann 72 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt. Gaschromatographie zeigt, daß 9% der Titelverbindung in dem Reaktionsgemisch vorliegen.

## Beispiel P42 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0263]** Eine Lösung von 34,5 g (200 mMol) von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, gelöst in 75 ml Wasser, und eine Lösung von 48,1 g (0,71 Mol) von 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb sechs Stunden bei 35–45°C zu einem Gemisch von 0,79 g (8,0 mMol) von Kupfer(I)chlorid, 50 ml Wasser, 1,6 ml 37%iger Salzsäure und 400 ml tert-Butylalkohol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 40–45°C erhitzt und mit insgesamt 1,78 g Kupfer(I)chlorid, 4,4 ml 37%iger Salzsäure und 85 g (1,25 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid behandelt, um die verbleibende Nitroxylverbindung vollständig umzusetzen. Aufarbeiten gemäß dem Verfahren von Beispiel P9 liefert 38,6 g eines braunen Feststoffs, der 88% der Titelverbindung, basierend auf gaschromatographischer Analyse, enthält.

## Beispiel P43 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0264]** Eine Lösung von 17,2 g (100 mMol) von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, gelöst in 50 ml Wasser, und eine Lösung von 31,5 g (0,46 Mol) von 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb 3 bzw. 4,5 Stunden zu einem Gemisch von 0,69 g (4,0 mMol) von Kupfer(II)chloriddihydrat, 25 ml Wasser, 0,8 ml 37%iger Salzsäure und 200 ml tert-Butylalkohol bei 35–50°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 45–50°C gehalten und mit insgesamt 0,32 g Kupfer(II)chloriddihydrat, 0,6 ml 37%iger Salzsäure und 35,5 g (0,52 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid behandelt, um die verbleibende Nitroxylverbindung vollständig umzusetzen. Aufarbeiten gemäß dem Verfahren von Beispiel P9 liefert 17,1 g eines weißen Feststoffs, der 90% der Titelverbindung, basierend auf gaschromatographischer Analyse, enthält.

## Beispiel P44 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0265]** Eine Lösung von 17,2 g (100 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, gelöst in 50 ml Wasser, und eine Lösung von 29,3 g (0,43 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb von 3 bzw. 4,25 Stunden zu einem Gemisch von 1,0 g (4,0 mMol) von Kupfer(II)sulfatpentahydrat, 25 ml Wasser, 0,6 ml 98%iger Schwefelsäure und 200 ml tert-Butylalkohol bei 35–50°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 45–50°C gehalten und mit insgesamt 0,44 g Kupfer(II)sulfatpentahydrat, 0,4 ml 98%iger Schwefelsäure und 6,7 g (98 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid behandelt, um die verbleibende Nitroxylverbindung vollständig umzusetzen. Aufarbeiten gemäß dem Verfahren von Beispiel P9 liefert 19,1 g eines weißen Feststoffs, der 95% der Titelverbindung, basierend auf gaschromatographischer Analyse, enthält.

## Beispiel P45 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0266]** Eine Lösung von 7,4 g (109 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid in 10 ml Wasser wird tropfenweise innerhalb fünf Stunden bei 43–60°C zu einem Gemisch, hergestellt durch die aufeinanderfolgende Zugabe von 5 ml Wasser, 0,5 ml Essigsäure, 60 ml tert-Butylalkohol und einer Lösung von 5,4 g (31,4 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 5 ml Wasser zu 0,166 g (0,95 mMol) Eisen(II)acetat gegeben. Eine frische Lösung von 4,4 g (65 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid und 4 ml Wasser wird anschließend bei 60°C zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

**[0267]** Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß das Reaktionsgemisch 52% der Titelverbindung und 41% nicht umgesetztes Ausgangsmaterial, bezogen auf den ursprünglichen Nitroxylgehalt, enthält.

## Beispiel P46 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0268]** Das Verfahren von Beispiel P9 wird unter Verwendung eines Gemisches von Eisen(II)chlorid und Eisen(III)chlorid wiederholt.

## Beispiel P47 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0269]** Das Verfahren von Beispiel P9 wird unter Verwendung eines Gemisches von Eisen(III)chlorid und Eisenpulver anstelle von Eisen(II)chlorid wiederholt.

**[0270]** Beispiele P48 und P49 zeigen die Reaktion, worin tert-Butylhydroperoxid anstelle von Wasserstoffperoxid verwendet wird.

## Beispiel P48 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0271]** Eine Lösung von 5,2 g (30 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, gelöst in 20 ml Wasser, und eine Lösung von 7,8 g (61 mMol) 70%igem wäßrigem tert-Butylhydroperoxid werden gleichzeitig innerhalb einer Stunde bei 35–50°C zu einem Gemisch von 0,33 g (1,2 mMol) Eisen(III)chloridhexahydrat, 8 ml Wasser, 0,2 ml 37%iger Salzsäure und 60 ml tert-Butylalkohol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde nach der Zugabe bei 45°C gehalten und wird dann bei Raumtemperatur drei Tage gerührt. Gaschromatographie zeigt, daß 3% der Titelverbindung in dem Reaktionsgemisch vorlegen.

## Beispiel P49 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0272]** Das Verfahren von Beispiel P48 wird unter Verwendung von Eisen(II)chlorid anstelle von Eisen(III)chlorid wiederholt.

## Beispiel P50 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0273]** Dieses Beispiel verwendet die Additionsverbindung, die aus Harnstoff und Wasserstoffperoxid anstelle von 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid gebildet wird.

**[0274]** Eine Lösung von 52,2 g (555 mMol) Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Additionsverbindung, gelöst in 75 ml Wasser, und eine Lösung von 3 ml konzentrierter Schwefelsäure, gelöst in 29 ml Wasser, werden hergestellt. Portionen von beiden Lösungen werden gleichzeitig innerhalb zwei Stunden bei einer Temperatur von 40°C zu einem Gemisch von 0,17 g (61 mMol) Eisen(II)sulfatheptahydrat, 34,75 g (202 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 410 ml tert-Butylalkohol und 70 ml Wasser gegeben. Eine frische Portion von 0,485 g Eisen(II)sulfatheptahydrat wird zugesetzt und das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei 45°C über Nacht gerührt. Das verbleibende Peroxid und Säurelösungen werden gleichzeitig zu dem Reaktionsgemisch innerhalb sieben Stunden bei 45°C gegeben. Konzentrierte Schwefelsäure (1,8 ml) wird zugesetzt und das Gemisch wird 64 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch 6,5 Stunden auf 45–50°C erhitzt wird, werden 1,8 ml konzentrierte Schwefelsäure und 0,101 g Eisen(II)sulfatheptahydrat zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann 16 Stunden auf 45°C erhitzt, um die Nitroxylkonzentration auf weniger als 1% von ihrem ursprünglichen Wert zu bringen. Das Reaktionsgemisch wird in ähnlicher Weise, wie in Beispiel 20 beschrieben, aufgearbeitet unter Bereitstellung von 38,1 g (77% Ausbeute) des Produkts als weißer Feststoff.

**[0275]** Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß das Reaktionsprodukt ungefähr 94% der Titelverbindung enthält.

## Beispiel P51 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0276]** Beispiele 51–54 zeigen die Wirkung von unterschiedlichen Säuren auf das vorliegende Verfahren.

**[0277]** Eine Lösung von 17,2 g (100 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 35 ml Wasser und eine Lösung von 23,3 g (342 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb 2,5 Stunden bzw. 6,5 Stunden zu einem Gemisch von 0,527 g (3,0 mMol) Eisen(II)acetat, 20 ml Wasser, 2,3 g Trifluoressigsäure und 200 ml tert-Butylalkohol, das bei 43°C gehalten wird, gegeben. Nahe dem Ende der Peroxidzugabe wird eine Lösung von 0,347 g (2,0 mMol) Eisen(II)acetat und 1,25 g Trifluoressigsäure in 5 ml Wasser zu dem Gemisch gegeben. Eine frische Portion von 5,1 g (75 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird dann innerhalb 90 Minuten zugesetzt und das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei 42–45°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in ähnlicher Weise, wie in Beispiel P9 beschrieben, aufgearbeitet unter Bereitstellung von 17,5 g (71% Ausbeute) des Produkts als weißer Feststoff.

**[0278]** Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß das Reaktionsprodukt ungefähr 92% der Titelverbindung enthält.

## Beispiel P52 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0279]** Eine Lösung von 17,2 g (100 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 35 ml Wasser und eine Lösung von 31,6 g (464 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb 2,5 Stunden bzw. 15 Stunden zu einem Gemisch von 0,561 g (3,1 mMol) Eisen(II)oxalatdihydrat, 20 ml Wasser, 1,26 g Oxalsäuredihydrat und 200 ml tert-Butylalkohol, das bei 43–65°C gehalten wird, gegeben. Nachdem das Peroxid zugegeben ist, wird das Reaktionsgemisch sieben Stunden bei 50–60°C gerührt. Oxalsäuredihydrat

(1,26 g) und 0,380 g (2,2 mMol) Eisen(II)oxalatdihydrat werden zu dem Reaktionsgemisch gegeben und das Rühren wird sieben Stunden bei 65–80°C fortgesetzt.

**[0280]** Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß das Reaktionsgemisch ungefähr 86% der Titelverbindung und weniger als 4% des Ausgangsmaterials, basierend auf dem Anteil an gehindertem Amin, umfaßt.

Beispiel P53 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0281]** Eine Lösung von 17,2 g (100 mMol) von 4-Hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 35 ml Wasser und eine Lösung von 23,4 g (344 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb 2,5 Stunden bzw. 6 Stunden zu einem Gemisch von 0,563 g (2,0 mMol) Eisen(II)sulfatheptahydrat, 10 ml Wasser, 1,3 ml Methansulfonsäure und 200 ml tert-Butylalkohol, das bei 45°C gehalten wird, gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden nach der Beendigung der Wasserstoffperoxidzugabe bei 45°C gerührt.

**[0282]** Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß das Reaktionsgemisch 85% der Titelverbindung und weniger als 2% des Ausgangsmaterials, basierend auf dem Anteil an gehindertem Amin, umfaßt.

Beispiel P54 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0283]** Eine Lösung von 46,5 g (270 mMol) 4-Hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 120,5 g tert-Butylalkohol und 108 ml Wasser und eine Lösung von 37,4 g (550 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb 3 Stunden bzw. 11,5 Stunden zu einem Gemisch von 3,5 g (12,9 mMol) Eisen(III)chloridheptahydrat, 32 ml Wasser, 1,3 g 85%iger Phosphorsäure und 292 ml tert-Butylalkohol, das bei 80°C gehalten wird, gegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach Abschluß der Peroxidzugabe 30 Minuten bei 80°C gehalten.

**[0284]** Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß weniger als 1% der Nitroxyl-Ausgangsverbindung verbleibt. Überschüssiges Peroxid wird mit Natriumsulfit zerstört und das Rohprodukt filtriert und mit Natriumborhydrid in 14 molarer wäßriger Natronlauge behandelt unter Bereitstellung von 71% der Ausbeute der Titelverbindung, wie durch Gaschromatographie analysiert.

Beispiel P55 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0285]** Dieses Beispiel zeigt, daß eine Lösung des Metallsalzes tropfenweise zu dem Reaktionsgemisch im Verlauf der Reaktion gegeben werden kann.

**[0286]** Eine Lösung von 1,62 g (8,1 mMol) Eisen(II)chloridtetrahydrat, 2 ml 37%iger Salzsäure und 50 ml Wasser und eine Lösung von 35,7 g (525 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb 13 Stunden bzw. 16 Stunden zu einem Gemisch 34,5 g (200 mMol) 4-Hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 100 ml Wasser und 400 ml tert-Butylalkohol, das bei einer Temperatur von 38–45°C gehalten wird, gegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach Abschluß der Peroxidzugabe acht Stunden auf 40–45°C erhitzt.

**[0287]** Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß das Reaktionsgemisch 86% der Titelverbindung und weniger als 5% der Nitroxyl-Ausgangsverbindung enthält.

Beispiel P56 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0288]** Beispiele 56–57 zeigen die Wirkung des Erhöhens der Reaktionstemperatur. Eine Lösung von 2 ml 98%iger Schwefelsäure in 30 ml Wasser und eine Lösung von 27,1 g (398 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb 5,5 Stunden zu einer Lösung von 0,119 g (0,43 mMol) Eisen(II)sulfatheptahydrat, 70 ml Wasser, 34,6 g (201 mMol) 4-Hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 410 ml

tert-Butylalkohol, die bei einer Temperatur von 43–45°C gehalten wird, gegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach Abschluß der Peroxidzugabe 20 Stunden auf 45°C erhitzt.

**[0289]** Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß das Reaktionsgemisch 73% der Titelverbindung und 18% der Nitroxyl-Ausgangsverbindung enthält.

Beispiel P57 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0290]** Eine Lösung von 27,7 g (407 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid und 90% einer Lösung von 2,2 ml 98%iger Schwefelsäure in 30 ml Wasser werden gleichzeitig innerhalb 5,25 Stunden bzw. 6,5 Stunden zu einer Lösung von 0,115 g (0,41 mMol) Eisen(II)sulfatheptahydrat, 70 ml Wasser, 34,6 g (201 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 410 ml tert-Butylalkohol, die bei einer Temperatur von 63–68°C gehalten wird, gegeben. Das gesamte Peroxid war nach 6,5 Stunden verbraucht.

**[0291]** Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß das Reaktionsgemisch 76% der Titelverbindung und 12% der Nitroxyl-Ausgangsverbindung enthält.

Beispiel P58 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0292]** Eine Lösung von 10,0 g (58,1 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 20 ml Wasser und eine Lösung von 15 g (220 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb 1,5 Stunden bzw. 7 Stunden zu einer Lösung von 0,394 g (1,77 mMol) Eisen(III)phosphattetrahydrat, 13 ml Wasser und 120 ml tert-Butylalkohol, die bei einer Temperatur von 63–81°C gehalten wird, gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine frische Portion von 1,0 g (15 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei 80°C, um die Menge an der Nitroxylverbindung auf weniger als 1,5% der ursprünglichen Menge zu bringen, gerührt. Überschüssiges Peroxid wird mit Natriumsulfit zersetzt.

**[0293]** Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß das Reaktionsgemisch ungefähr 89% der Titelverbindung, basierend auf dem Gesamtanteil an gehindertem Amingehalt, enthält.

Beispiel P59 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0294]** Eine Lösung von 10,1 g (58,7 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 30 ml Wasser und eine Lösung von 16,3 g (240 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb 2 Stunden bzw. 6 Stunden zu einer Lösung 1,31 g (1,76 mMol) Eisen(III)pyrophosphat, 20 ml Wasser und 120 ml tert-Butylalkohol, die bei einer Temperatur von 60–79°C gehalten wird, gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wird eine Lösung von 15 ml tert-Butylalkohol, 0,34 g (0,46 mMol) Eisen(III)pyrophosphat und 3,8 g (56 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid gegeben. Das Gemisch wird dann zehn Stunden auf 75–80°C erhitzt. Überschüssiges Peroxid wird mit Natriumsulfit zersetzt. Das Reaktionsgemisch wird in einem Verfahren, ähnlich zu jenem, das in Beispiel P9 beschrieben wird, aufgearbeitet, unter Bereitstellung von 10,2 g (71% Ausbeute) Produkt als weißer Feststoff, der mit der Titelverbindung gemäß Gaschromatographieanalyse übereinstimmt.

Beispiel P60 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0295]** Dieses Beispiel erläutert die Wirkung der Kombination von zwei verschiedenen Metallsalzen in dem vorliegenden Verfahren.

**[0296]** Eine Lösung von 0,13 g (0,52 mMol) Kupfer(II)sulfatpentahydrat, 1 ml 98%iger Schwefelsäure und 15 ml Wasser und eine Lösung von 13,6 g (200 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb 3,5 Stunden bzw. 4,25 Stunden zu einer Lösung, hergestellt durch die Zugabe von 17,4 g (101 mMol)

4-Hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 50 ml Wasser zu einem Gemisch von 0,14 g (0,50 mMol) Eisen(II)sulfatheptahydrat, 10 ml Wasser und 200 ml tert-Butylalkohol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird während der Zugabe bei 40–45°C gehalten und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

**[0297]** Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß 77% der Ausgangsverbindung in die Titelverbindung umgewandelt sind.

#### Beispiel P61

Gemisch von Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-adipat und Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-glutarat

**[0298]** Eine Lösung von 159 g (2,34 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird tropfenweise zu einem Gemisch von 168,4 g eines Gemisches von Bis[1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-adipat und Bis[1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-glutarat, hergestellt aus DBE-3® (zweibasiger Ester, DuPont, mit ungefähr 9:1 Adipinsäuredimethylester:Glutarsäuredimethylester), 2,03 g (7,5 mMol) Eisen(III)chloridhexahydrat, 1,5 ml 37%iger Salzsäure, 1,9 ml tert-Butylalkohol und 262 ml Wasser bei einer Temperatur von 40°C gegeben. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 30 Stunden wird die Temperatur auf 70°C erhöht und eine Lösung von 71 g (1,04 Mol) von 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird zu dem Gemisch innerhalb sechs Stunden gegeben. Nachdem das Gemisch 13 Stunden bei 65°C gerührt wurde, wird eine weitere Portion von 71 g 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid innerhalb sechs Stunden zugesetzt und das Gemisch wird 17 Stunden bei 65°C gerührt. Überschüssiges Peroxid wird mit Natriumsulfit zersetzt. Das Gemisch wird filtriert zur Entfernung von Feststoffen und das meiste des tert-Butylalkohols und Wasser werden durch gemeinsame Destillation mit Heptan entfernt. Der Rückstand wird mit Essigsäureethylester extrahiert und die Lösung wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird verdampft und der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester unter Bereitstellung von 84,1 g eines weißen Feststoffs, der bei 131,5–133°C schmilzt, gereinigt. Eine zweite Charge von 16,3 g eines weißen Feststoffs, der bei 128–130°C schmilzt, wird ebenfalls erhalten.

**[0299]** NMR-Analyse zeigt die Struktur des weißen Feststoffs, der mit dem erwarteten Adipat/Glutarat-Reaktionsprodukt übereinstimmt.

#### Beispiel P62

Gemisch von Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-adipat und Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-glutarat

**[0300]** Das in Beispiel P61 ausgewiesene Verfahren wird unter Verwendung eines Gemisches von Bis[1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-adipat und Bis[1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-glutarat, hergestellt aus DBE-2® (zweibasiger Ester, DuPont, mit ungefähr 3:7 Adipinsäuredimethylester:Glutarsäuredimethylester) anstelle von Bis[1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-adipat und Bis[1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-glutarat, hergestellt aus DBE-3®, beschrieben in Beispiel P61, wiederholt.

#### Beispiel P63 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0301]** Eine Lösung von 34,6 g (201 mMol) 4-Hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 50 ml Wasser und eine Lösung von 25,2 g (370 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden gleichzeitig innerhalb vier Stunden bzw. acht Stunden zu einem Gemisch von 1,12 g (4,0 mMol) Eisen(II)sulfatheptahydrat, 20 ml Wasser und 1 ml Methansulfonsäure und 400 ml tert-Butylalkohol, das bei 80–85°C gehalten wird, gegeben. Eine Lösung von 0,506 g (1,8 mMol) Eisen(II)sulfatheptahydrat und 0,3 ml Methansulfonsäure in 2 ml Wasser wird während der Peroxidzugabe zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Das Gemisch wird 30 Minuten, nachdem das Peroxid zugegeben ist, bei 80–85°C gerührt. Gaschromatographie zeigt, daß weniger als 1% des Ausgangs-Nitroxyls verbleiben. Das Reaktionsgemisch wird gemäß einem Verfahren, das ähnlich zu jenem von Beispiel P9 ist, aufgearbeitet, unter Bereitstellung von 40,8 g eines weißen Feststoffs, der laut gaschromatographischer Analyse 98% der Titelverbindung enthält.

**[0302]** Weitere Beispiele, die die neuen Verbindungen erläutern, sind die nachstehenden:

## Beispiel 1

## Reaktion von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on mit Cyclohexanol

**[0303]** Eine Lösung von 55 g (0,49 Mol) 30%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird tropfenweise innerhalb eines Zeitraums von 4,25 Stunden zu einem Gemisch von 23,5 g (0,14 Mol) 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on und 4,0 g (0,020 Mol) Eisen(II)chloridtetrahydrat in 14 g (0,14 Mol) Cyclohexanol und 150 g Cyclohexan gegeben. Die Reaktionstemperatur wird während der gesamten Zugabe bei ungefähr 40°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird nachdem die Peroxidzugabe vollständig ist, drei Stunden bei 40°C gerührt. Eine zweite Portion von 30%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid (10 g, 0,09 Mol) wird zugegeben und das Reaktionsgemisch wird sieben Stunden auf 40°C erhitzt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird Natriumsulfit (5 g) zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wird vorsichtig für eine Stunde auf 60°C gebracht, um überschüssiges Peroxid zu zersetzen. Nach Kühlen wird die organische Schicht abgetrennt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und aufkonzentriert zu 22,6 g eines braunen Öls. Das Öl wird in Cyclohexan gelöst und durch Kieselgel mit Cyclohexan und anschließend 1:2 (V/V) Ethanol/Cyclohexan geleitet, unter Bereitstellung von 16,5 g eines gelben Öls.

**[0304]** Analyse durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie zeigt, daß das Produkt ein Gemisch ist, das mindestens vier Isomeren von 1-(Hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on enthält.

## Beispiel 2

## Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)]sebacat

**[0305]** Eine Lösung von 73 g (0,64 Mol) 30%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird tropfenweise innerhalb eines Zeitraums von 3,5 Stunden zu einem Gemisch von 30,0 g (0,059 Mol) Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat und 4,7 g (0,024 Mol) Eisen(II)chloridtetrahydrat in 150 g tert-Butylalkohol und 6 g Wasser gegeben. Die Reaktionstemperatur wird während der gesamten Peroxidzugabe bei ungefähr 40°C gehalten.

**[0306]** Das Reaktionsgemisch wird, nachdem die Zugabe vollständig ist, vier Stunden bei 40°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird mit 150 g Essigsäureethylester verdünnt. Eine Lösung von 100 g 20%iger wäßriger Natriumsulfatlösung wird zugegeben und das Reaktionsgemisch, um überschüssiges Peroxid zu zersetzen, 1,5 Stunden bei 45–60°C gerührt. Die wäßrige Schicht wird mit 100 g Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Schichten mit 200 g 5%iger Schwefelsäure gewaschen. Das Lösungsmittel wird verdampft unter Gewinnung von 39,4 g einer schwach gelben Flüssigkeit, die durch Flashchromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch von 4:1:5 Teilen (auf Volumen) Essigsäureethylester:Isopropanol:Hexan gereinigt wurde, unter Bereitstellung von 19,1 g (49% Ausbeute) der Titelverbindung als schwach gelbes Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3,65 ppm (4H, -NOCH<sub>2</sub>-)

## Beispiel 3

## Reaktion von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat mit Cyclohexanol

**[0307]** Eine Lösung von 70 g (0,62 Mol) 30%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird tropfenweise innerhalb 2,75 Stunden zu einem Gemisch von 32,4 g (0,063 Mol) Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat und 5,0 g (0,025 Mol) Eisen(II)chloridtetrahydrat in 100 g Cyclohexanol gegeben. Die Reaktionstemperatur wird während der Zugabe bei 40–45°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird dann fünf Stunden bei 40°C gerührt und während dieser Zeit wird frisches 50%iges wäßriges Wasserstoffperoxid (5,0 g, 0,074 Mol) in zwei gleichen Portionen zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Am folgenden Tag wird das Reaktionsgemisch auf 40°C erhitzt, eine weitere Portion von 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid (2,5 g, 0,037 Mol) wird zugegeben und das Gemisch wird weitere fünf Stunden bei 40°C gehalten. Eine Lösung von 100 g 20%igem wäßrigem Natriumsulfit wird zu dem Gemisch gegeben und die Reaktionstemperatur wird 45 Minuten bei 70°C gehalten, um überschüssiges Wasserstoffperoxid zu zersetzen. Die vereinigten organischen Schichten werden aufkonzentriert zu 151 g Rohprodukt. Wasser wird zugesetzt und restliches Cyclohexanol wird durch Dampfdestillation entfernt. Die verbleibenden 50 g Rohprodukt werden durch Flashchromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch von 10:1:10 Teilen Essigsäureethylester:Ethanol:Hexan gereinigt unter Bereitstellung von 32,9 g eines Öls.

**[0308]** NMR-Analyse zeigt, daß das Öl Bis[1-(trans-2-hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-sebacat, zusätzlich zu anderen Strukturisomeren der Sebacatverbindung, enthält.

#### Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß)

**[0309]** Reaktion von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Cyclohexanol Eine Lösung von 50 g (0,74 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird tropfenweise innerhalb eines Zeitraums von 1,75 Stunden zu einem Gemisch von 35,0 g (0,20 Mol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 10,0 g (0,050 Mol) Eisen(II)chloridtetrahydrat in 100 g Cyclohexanol gegeben. Die Reaktionstemperatur wird während der gesamten Zugabe bei ungefähr 40–45°C gehalten. Nachdem die Peroxidzugabe vollständig ist, wird das Reaktionsgemisch fünf Stunden bei 40°C gerührt. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und eine Lösung von 100 g 20%igem wäßrigem Natriumsulfit wird zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde vorsichtig auf 60°C erhitzt, um überschüssiges Peroxid zu zersetzen. Anschließend wird Aceton zu der organischen Schicht gegeben, das Rohproduktgemisch wird filtriert, um Feststoffe zu entfernen und das Filtrat wird aufkonzentriert. Wasser wird zugesetzt und restliches Cyclohexanol wird durch Dampfdestillation entfernt. Das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie an Kieselgel mit 2:1 (V/V) Hexan/Essigsäureethylester gereinigt unter Bereitstellung von 36,3 g eines gelben Öls.

**[0310]** Analyse durch Massenspektrometrie zeigt, daß das Öl ein Gemisch von Isomeren von 1-(Hydroxycyclohexyloxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 1-(Dihydroxycyclohexyloxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin sein muß.

#### Beispiel 5

##### Reaktion von 2,4-Bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino-6-chlor-s-triazin mit Cyclohexanol

**[0311]** Eine Lösung von 30 g (0,44 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird innerhalb eines Zeitraums von 2 Stunden zu einem Gemisch von 39,4 g (0,070 Mol) 2,4-Bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino-6-chlor-s-triazin und 7,0 g (0,035 Mol) Eisen(II)chloridtetrahydrat in 150 g Cyclohexanol bei einer Temperatur von 40–45°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zehn Stunden, nachdem die Peroxidzugabe vollständig ist, bei 40°C gerührt, und während dieser Zeit wird eine weitere Portion von 19 g (0,28 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid zugesetzt. Eine weitere Portion von 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid (25 g, 0,37 Mol) wird zugegeben, während das Reaktionsgemisch für vier Stunden auf 50–65°C erhitzt wird. Das Reaktionsgemisch wird mit einer Lösung von 100 g 20%igem wäßrigem Natriumsulfit für eine Stunde bei 60°C behandelt, um restliches Peroxid zu zersetzen. Die organische Schicht wird zu einem braunen Öl aufkonzentriert, das dreimal mit Cyclohexan und einmal mit Essigsäureethylester extrahiert wird. Die vereinigten Extrakte werden aufkonzentriert, unter Bereitstellung von 43,4 g eines gelben Feststoffs.

#### Beispiel 5A

##### 2,4-Bis{N-[1-(trans-2-hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino}-6-(2-hydroxyethyl)amino-s-triazin

**[0312]** Das in Beispiel 5 erhaltene Produkt wird mit Ethanolamin und Natriumhydroxidlösung umgesetzt. Das rohe Reaktionsgemisch wird mit Essigsäureethylester verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die wäßrige Schicht wird mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Schichten werden aufkonzentriert. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester gelöst und Cyclohexan wird zugesetzt. Ein braunes Öl wird entfernt. Die verbleibende Lösung wird aufkonzentriert zu 13,7 g Rohprodukt. Das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie an Kieselgel mit 2:1 (V/V) Essigsäureethylester:Hexan und anschließend 8:1 (V/V) Essigsäureethylester:Meanol gereinigt, unter Bereitstellung von 6,4 g eines gelben Öls. Das Öl wird in Ethanol gelöst und mit entfärbendem Kohlenstoff bei 60°C für eine Stunde behandelt. Die Feststoffe werden durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel wird eingedampft unter Gewinnung von 6,5 g eines weißen Feststoffs, der bei 67–80°C schmilzt.

**[0313]** NMR-Analyse zeigt, daß der Feststoff die Titelverbindung, zusätzlich zu einem Gemisch von Hydroxycyclohexyloxy- und Dihydroxycyclohexyloxy-Strukturisomeren, enthält.

## Beispiel 6 (nicht erfindungsgemäß)

## 4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0314]** Eine Lösung von 50,7 g (0,75 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid, vermischt mit 25 ml tert-Butylalkohol, wird innerhalb zwei Stunden zu einem Gemisch von 25,8 g (0,15 Mol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 8,95 g (0,045 Mol) Eisen(II)chloridtetrahydrat und 110 ml tert-Butylalkohol bei 50°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann sechs Stunden bei 50°C gehalten und durch Gaschromatographie verfolgt. Weitere 17,7 g (0,26 Mol) 50%iges Wasserstoffperoxid werden zugegeben und das Reaktionsgemisch wird zwei weitere Stunden auf 50°C erhitzt, um die vollständige Umsetzung der Nitroxyl-Ausgangsverbindung zu ergeben. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, um Feststoffe zu entfernen und das Filtrat wird mit Wasser verdünnt. Die tert-Butylalkohol-Wasser-Lösung wird dreimal mit Methylenechlorid extrahiert und die wäßrige Schicht wird sorgfältig mit Essigsäureethylester extrahiert, unter Bereitstellung von 7,4 g der Titelverbindung. Die vereinigten organischen Schichten werden einmal mit gesättigtem Natriumchlorid gewaschen, über waserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und aufkonzentriert zu 21,7 g eines orangen Öls. Das orange Öl wird durch Flashchromatographie an Kieselgel mit 3:2 Heptan:Essigsäureethylester gereinigt unter Bereitstellung von weiteren 12,4 g der Titelverbindung und 4,2 g einer Verbindung, die die gleiche Retentionszeit durch Gaschromatographie wie eine authentische Probe von 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on aufweist.

**[0315]** Beispiele 6A bis 6D erläutern die Wirkung der Zugabe eines Liganden zu dem in Beispiel 6 beschriebenen Verfahren.

## Beispiel 6A (nicht erfindungsgemäß)

## 4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0316]** Eisen(II)chloridtetrahydrat (0,99 g, 5,0 mMol) wird zu 400 ml tert-Butylalkohol, der auf 40°C erhitzt wird, gegeben. Das Gemisch wird 15 Minuten gerührt und 0,78 g (5,0 mMol) 2,2'-Dipyridyl werden zu der tert-Butylalkohollösung gegeben. Die Lösung wird dann fünf Minuten gerührt und 17,2 g (100 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin werden zugegeben. Eine Lösung von 49 g (0,72 Mol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid, vermischt mit 100 ml tert-Butylalkohol, wird innerhalb eines Zeitraums von 10 Stunden bei 40–45°C zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Weitere 6 g (0,088 Mol) 50%iges wäßriges Wasserstoffperoxid werden dann zugegeben, während das Reaktionsgemisch vier Stunden, bis die Nitroxyl-Ausgangsverbindung umgesetzt wird, auf 45°C erhitzt wird. Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß das Reaktionsgemisch 6 Flächen% 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on, verglichen mit 22 Flächen% in Beispiel 6, enthält. Die Feststoffe werden durch Filtration entfernt und anschließend werden 1,5 g Natriumborhydrid zugegeben. Das Filtrat wird eine Stunde gerührt. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt und das Gemisch wird sorgfältig mit Essigsäureethylester extrahiert. Der Extrakt wird aufkonzentriert unter Bereitstellung von 24,2 g eines hellbraunen kristallinen Feststoffes, der die gleiche Gaschromatographie-Retentionszeit wie eine authentische Probe der Titelverbindung aufweist. In einem ähnlichen Versuch wird das Endprodukt einige Male aus Heptan umkristallisiert, unter Gewinnung 16,9 h (69% Ausbeute) der Titelverbindung, die bei 127–131°C schmilzt.

## Beispiel 6B (nicht erfindungsgemäß)

## 4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0317]** Eine Lösung von 32,3 g (475 mMol) 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid, vermischt mit 35 ml tert-Butylalkohol, wird innerhalb sechs Stunden bei 45–50° zu einem Gemisch, hergestellt durch aufeinanderfolgende Zugabe von 0,362 g (1,2 mMol) Ethylen diamintetraessigsäure, 55 ml tert-Butylalkohol und 17,2 g (100 mMol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin zu einer Lösung von 0,80 g (4 mMol) Eisen(II)chlorid, gelöst in 5 ml Wasser, gegeben. Analyse durch Gaschromatographie zeigt 15% Nitroxyl-Ausgangsverbindung, die am Ende der Peroxidzugabe verbleibt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei 45–50°C und dann 72 Stunden bei 25°C gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Analyse durch Gaschromatographie zeigt, daß das Reaktionsgemisch ein Verhältnis von 7 Teilen der Titelverbindung zu 1 Teil 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on enthält.

## Beispiel 6C (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0318]** Das Verfahren von Beispiel 6B wird wiederholt unter Verwendung von Triphenylphosphinoxid anstelle der Ethylendiamintetraessigsäure.

## Beispiel 6D (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0319]** Das Verfahren von Beispiel 6B wird unter Verwendung von Ethylendiamintetraessigsäüredinatriumsalz anstelle von Ethylendiamintetraessigsäure wiederholt.

## Beispiel 7

Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-adipat

**[0320]** Wäßriges Wasserstoffperoxyd wird zu einem Gemisch von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat und Eisen(II)chloridtetrahydrat in tert-Butylalkohol bei 30–50°C gegeben. Überschüssiges Peroxid wird mit wäßriger Natriumsulfitlösung zersetzt.

**[0321]** Die organische Schicht wird aufkonzentriert und das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt unter Bereitstellung der Titelverbindung.

## Beispiel 8

Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-glutarat

**[0322]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)glutarat und Eisen(II)chloridtetrahydrat in tert-Butylalkohol bei 30–50°C gegeben. Überschüssiges Peroxid wird mit wäßriger Natriumsulfitlösung zersetzt. Die organische Schicht wird aufkonzentriert und das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt unter Bereitstellung der Titelverbindung.

## Beispiel 9

Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-succinat

**[0323]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat und Eisen(II)chloridtetrahydrat in tert-Butylalkohol bei 30–50°C gegeben. Überschüssiges Peroxid wird mit wäßriger Natriumsulfitlösung zersetzt.

**[0324]** Die organische Schicht wird aufkonzentriert und das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt unter Bereitstellung der Titelverbindung.

## Beispiel 10

Bis[1-(2-hydroxy-1-phenethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-sebacat

**[0325]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat und Eisen(II)chloridtetrahydrat in Phenethylalkohol bei 30–50°C gegeben. Überschüssiges Peroxid wird mit wäßriger Natriumsulfitlösung zersetzt. Die organische Schicht wird aufkonzentriert und das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt unter Bereitstellung der Titelverbindung.

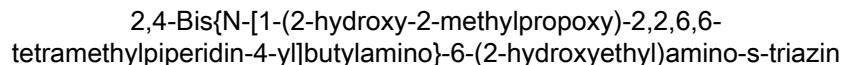
## Beispiel 11

2,4-Bis{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino}-6-chlor-s-triazin

**[0326]** Insgesamt 40 g (0,59 Mol) 50%iges wäßriges Wasserstoffperoxid werden in zwei Portionen innerhalb fünf Stunden zu einem Gemisch von 43,2 g (0,076 Mol) 2,4-Bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)bu-

tylamino-6-chlor-s-triazin und 7,0 g (0,035 Mol) Eisen(II)chloridtetrahydrat in 150 g tert-Butylalkohol und 15 g Wasser gegeben. Eine weitere Portion von 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid (3 g, 0,044 Mol) wird zu dem Reaktionsgemisch gegeben, während die Temperatur 2,25 Stunden bei 40–45°C gehalten wird. Das Reaktionsgemisch wird mit 100 g Essigsäureethylester verdünnt. Eine Lösung von 100 g 20%igem wäßrigem Natriumsulfit wird zugesetzt und das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde, um restliches Peroxid zu zersetzen, auf 60°C erhitzt. Die wäßrige Schicht wird mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Schichten werden aufkonzentriert. Das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie an Kieselgel mit 1:1 (V/V) Hexan/Essigsäureethylester gereinigt unter Bereitstellung von 54,1 g der Titelverbindung.

#### Beispiel 12



**[0327]** Die Titelverbindung wird durch die Umsetzung des in Beispiel 11 hergestellten Zwischenprodukts mit Ethanolamin und Natriumhydroxid hergestellt. Die wäßrige Schicht wird entfernt und die verbleibende Schicht wird mit Cyclohexan extrahiert. Das Lösungsmittel wird bei verminderter Druck verdampft und das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie an Kieselgel mit 1:2 (V/V) Hexan/Essigsäureethylester gereinigt unter Bereitstellung von 4,1 g der Titelverbindung als weißer Feststoff, der bei 110–120°C schmilzt.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3,54 ppm (q, 2H, NCH<sub>2</sub>); 3,59 ppm (s, 4H, NOCH<sub>2</sub>).

#### Beispiel 13 (nicht erfindungsgemäß)

Reaktion des Produkts von Beispiel 11 mit N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin

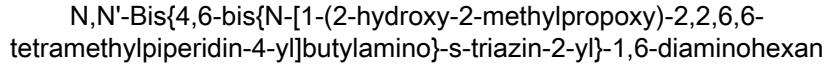
**[0328]** Das in Beispiel 11 hergestellte Produkt wird mit N,N'-Bis(3-aminopropylethylendiamin in einem Molverhältnis von 3:1 umgesetzt. Das Produktgemisch schließt N,N',N"-Tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin und N,N',N"-Tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin ein.

#### Beispiel 14

2,4-Bis{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino}-6-octylamino-s-triazin

**[0329]** Die Reaktion der in Beispiel 11 hergestellten Verbindung mit überschüssigem Octylamin ergibt die Titelverbindung als weißliches Glas, das bei 68–86°C schmilzt.

#### Beispiel 15 (nicht erfindungsgemäß)



**[0330]** Die Titelverbindung wird durch die Reaktion der in Beispiel 11 hergestellten Verbindung mit Hexamethylenediamin hergestellt.

#### Beispiel 16A (nicht erfindungsgemäß)

Reaktion von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit tert-Butylalkohol

**[0331]** Eine Lösung von 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chloridtetrahydrat in tert-Butylalkohol bei 30–60°C gegeben. Überschüssiges Peroxid wird mit wäßrigem Natriumsulfit zersetzt. Die organische Schicht wird aufkonzentriert und das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt unter Bereitstellung einer Probe von 4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

## Beispiel 16B

Methacrylsaure-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yester

**[0332]** Die Titelverbindung wird durch die Umsetzung der in Beispiel 16A hergestellten Verbindung mit Methacrylsäuremethylester hergestellt.

## Beispiel 17

4-Allyloxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0333]** Eine Suspension von 8,4 g (0,21 Mol) 60%igem Natriumhydrid in Mineralöl wird in Portionen bei 50°C zu einer Lösung von 49,1 g (0,20 Mol) der in Beispiel 16A erhaltenen Verbindung in 500 ml wasserfreiem Diglyme gegeben. Allylbromid (20,8 ml, 29,1 g, 0,24 Mol) wird dann innerhalb einiger Stunden zu dem Reaktionsgemisch gegeben und das Gemisch wird 7 Stunden bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und mit 2N Salzsäurelösung gestoppt. Nach der Zugabe von gesättigter Natriumbicarbonatlösung zum Neutralisieren von überschüssiger Säure wird die organische Schicht aufkonzentriert unter Bereitstellung von 47,5 g (83% Ausbeute) der Titelverbindung, die ein gelbes Öl darstellt.

## Beispiel 18

4-(2,3-Epoxypropoxy)-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0334]** Die Titelverbindung wird durch die Reaktion der in Beispiel 16A hergestellten Verbindung mit Epichlorhydrin hergestellt.

## Beispiel 19

3-{[[[1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy]carbonyl]amino]methyl}-3,5,5-trimethylcyclohexylcarbaminsäure-1-(2-hydroxy-2-methypropoxy)-2,2,6,6-tetrarnethyl-piperidin-4-yl-ester

**[0335]** Die Titelverbindung wird durch die Reaktion der in Beispiel 16A hergestellten Verbindung mit 5-Isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan (= Isophorondiisocyanat) hergestellt.

## Beispiel 20

Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-1,6-hexandicarbamat

**[0336]** Die Titelverbindung wird durch die Reaktion der in Beispiel 16A hergestellten Verbindung mit Hexamethylendiisocyanat hergestellt.

## Beispiel 20A

Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]toluol-2,4-dicarbamat

**[0337]** Die Titelverbindung wird aus der Reaktion der in Beispiel 16A erhaltenen Verbindung mit Toluol-2,4-diisocyanat hergestellt.

## Beispiel 20B

1,3,5-Tris((1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy)carbonylamino)hexyl)-2,4,6-trioxo-s-triazin

**[0338]** Die Titelverbindung wird aus der Reaktion der in Beispiel 16A erhaltenen Verbindung mit 1,3,5-Tris[6-isocyanatohexyl]-2,4,6-trioxo-s-triazin (DESMODUR® N-3390) hergestellt.

## Beispiel 21

Acrylsäure-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ester

**[0339]** Die Titelverbindung wird durch die Reaktion der in Beispiel 16A hergestellten Verbindung mit Acrylsäuremethylester hergestellt.

## Beispiel 22

2,4,6-Tris{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino}-s-triazin

**[0340]** Eine Lösung von 40 g (0,35 Mol) 30%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird innerhalb 1,25 Stunden zu einem Gemisch von 11,7 g (0,011 Mol) 2,4,6-Tris[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin und 3,0 g (0,015 Mol) Eisen(II)chloridtetrahydrat in 100 g tert-Butylalkohol und 9 g Wasser gegeben. Die Reaktionstemperatur wird während der Peroxidzugabe bei 60–65°C gehalten. Zwei gleiche Portionen (2 g, 0,29 Mol) von 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden zu dem Reaktionsgemisch gegeben, während die Temperatur 9,5 Stunden bei 60°C gehalten wird. Nachdem das Reaktionsgemisch mit Essigsäureethylester verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird eine Lösung von 100 g 20%igem wäßrigem Natriumsulfit zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde, um überschüssiges Peroxid zu zersetzen, auf 60°C erhitzt. Die wäßrige Schicht wird mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Schichten werden aufkonzentriert. Das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie an Kieselgel mit 2:1 (V/V) Cyclohexan/Essigsäureethylester gereinigt unter Bereitstellung eines Materials, das mit 1:1 (V/V) Cyclohexan/Aceton verrieben wird, unter Gewinnung von 4,0 g der Titelverbindung als weißer Feststoff, der bei 172–176°C schmilzt.

## Beispiel 23A

Reaktion von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on mit tert-Butylalkohol

**[0341]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on und Eisen(II)chlorid in tert-Butylalkohol bei 30–60°C gegeben. Überschüssiges Peroxid wird mit wäßrigem Natriumsulfit zersetzt. Die organische Schicht wird aufkonzentriert und der Rückstand durch Flashchromatographie gereinigt unter Bereitstellung des gewünschten 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ons.

## Beispiel 23B

4-Butylamino-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0342]** Ein Gemisch von Butylamin, der in Beispiel 23A hergestellten Verbindung und einer katalytischen Menge von 5%igem Palladium-auf-Kohlenstoff wird bei 3 Atmosphären unter Verwendung einer Paß-Apparatur hydriert. Der Katalysator wird durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel wird verdampft unter Bereitstellung der Titelverbindung.

## Beispiel 24 (nicht erfindungsgemäß)

4-Trimethylsilyloxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0343]** Chlortrimethylsilan (6,4 ml, 0,050 Mol) wird innerhalb 15 Minuten bei 60°C zu einem Gemisch von 12,25 g (0,050 Mol) der in Beispiel 16A erhaltenen Verbindung, 8,5 ml Triethylamin und 125 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 60°C gerührt, dann 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird verdampft und der Rückstand wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt. Die organische Schicht wird über Magnesiumsulfat getrocknet und aufkonzentriert unter Gewinnung von 14,6 g (92% Ausbeute) der Titelverbindung als gelbes Öl.

## Beispiel 25

4-Benzoyloxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0344]** Eine Lösung von 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid wird langsam zu einem Gemisch von 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chloridtetrahydrat in tert-Butylalkohol bei 30–60°C gegeben. Überschüssiges Peroxid wird mit wäßriger Natriumsulfatlösung zersetzt. Die organische Schicht wird aufkonzentriert und der Rückstand wird durch Flashchromatographie gereinigt unter Bereitstellung der Titelverbindung.

## Beispiel 26 (nicht erfindungsgemäß)

1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[3-(trimethylsilyl)propoxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0345]** Die Titelverbindung wird durch Umsetzen der in Beispiel 17 hergestellten Verbindung mit Trimethylsilan und Wasserstoffhexachloroplatinat(IV) in Isopropylalkohol hergestellt.

## Beispiel 26A (nicht erfindungsgemäß)

1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[3-(diethylmethyilsilyl)propoxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0346]** Ein Gemisch von 28,5 g (0,10 Mol) der in Beispiel 17 erhaltenen Verbindung, 14,5 ml (0,10 Mol) Dietymethylsilan und 1 ml einer 2%igen Lösung von Wasserstoffhexachloroplatinat(IV) in Isopropylalkohol wird 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Vakuum destilliert unter Gewinnung eines viskosen, schwach gelben Öls. Massenspektrometrie zeigt, daß das Reaktionsprodukt ein Molekülion von 387 hat, das mit der Bildung der Titelverbindung übereinstimmt.

## Beispiel 27 (nicht erfindungsgemäß)

Tetrakis{3-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy]propyl}-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan

**[0347]** Die Titelverbindung wird durch Erhitzen eines Gemisches von 30,3 g (0,106 Mol) der in Beispiel 17 erhaltenen Verbindung, 6,3 ml (0,026 Mol) 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan und 1 ml einer 2%igen Lösung von Wasserstoffhexachloroplatinat(IV) in Isopropylalkohol bei 100°C für 4 Stunden hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und zwischen Dichlormethan und Wasser verteilt. Die organische Schicht wird abfiltriert und unter verminderter Druck aufkonzentriert unter Gewinnung von 31,7 g (98% Ausbeute) der Titelverbindung als viskoses oranges Öl.

## Beispiel 28 (nicht erfindungsgemäß)

Poly{[3-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy]propyl]methyl}silan

**[0348]** Die Titelverbindung wird durch die Reaktion der in Beispiel 17 hergestellten Verbindung mit Poly(methylsilan) und Wasserstoffhexachloroplatinat(IV) in Isopropylalkohol hergestellt.

## Beispiel 29 (nicht erfindungsgemäß)

Poly{[3-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy]propyl]methyl}siloxan, beendet mit Trimethylsiloxy

**[0349]** Die Titelverbindung wird durch Erhitzen eines Gemisches von 29,6 g (0,104 Mol) der in Beispiel 17 erhaltenen Verbindung, 6,8 g (0,004 Mol) Poly(methylhydrosiloxan), beendet mit Trimethylsiloxy, mittleres Molekulargewicht 1700, und 1 ml einer 1%igen Lösung von Wasserstoffhexachloroplatinat(IV) in Isopropylalkohol bei 100°C 1 Stunde hergestellt. Die erhaltene polymere Masse wird teilweise in heißem Dichlormethan gelöst und die Suspension wird mit heißem Wasser extrahiert. Die organische Schicht wird aufkonzentriert unter Gewinnung von 34,7 g der Titelverbindung als weißen, kautschukartigen Feststoff.

**[0350]** Analyse berechnet für C<sub>439,5</sub>H<sub>910</sub>N<sub>25,5</sub>O<sub>103</sub>Si<sub>27,5</sub> (n = 25,5 im Ausgangsmaterial): C, 58,82; H, 10,21; N, 3,97 Gefunden C, 59,62; H 10,11, N 3,08

## Beispiel 30

Gemisch von Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]glutarat und Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]adipat

**[0351]** Ein Gemisch aus der in Beispiel 16A hergestellten Verbindung, DBE-2 Dimethylestergemisch (DuPont) und Lithiumamid wird in Xylol unter Rückfluß erhitzt. Methanol wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Mineralsäure gestoppt und die organische Schicht wird mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Xylollösung wird unter verminderter Druck eingedampft unter Bereitstellung des Gemisches der Titelverbindungen.

## Beispiel 30A

Gemisch von Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]adipat und Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]glutarat

**[0352]** Eine Lösung von wäßrigem 50%igem Wasserstoffperoxid wird tropfenweise zu einem Gemisch von Eisen(III)chlorid, wäßriger Salzsäure, Wasser, t-Butylalkohol und Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat und Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)glutarat, hergestellt aus DBE-3 zweibasigem Ester (DuPont®), gegeben. Überschüssiges Peroxid wird mit wäßriger Natriumsulfatlösung zersetzt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und die Lösungsmittel werden abgedampft. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester gereinigt unter Bereitstellung der Titelverbindung als weißen Feststoff, Fp. 131,5–133.

## Beispiel 30B

Gemisch von Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]glutarat und Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]succinat

**[0353]** Wenn das Verfahren von Beispiel 30 mit DBE-9 in einem Dimethylestergemisch (DuPont) wiederholt wird, wird das Gemisch der Titelverbindungen hergestellt.

## Beispiel 31

Reaktion von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat mit Neopentylalkohol

**[0354]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat und Eisen(II)chlorid in Neopentylalkohol gemäß dem Verfahren von Beispiel 25 gegeben.

## Beispiel 32 (nicht erfindungsgemäß)

Reaktion von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on mit Neopentylglycol

**[0355]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on und Eisen(II)chlorid in Neopentylglycol gemäß dem Verfahren von Beispiel 25 gegeben.

## Beispiel 33

**[0356]** Reaktion von 4-Octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-Piperidin mit tert-Amylalkohol Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chlorid in tert-Amylalkohol gemäß dem Verfahren von Beispiel 25 gegeben.

## Beispiel 33A

Reaktion von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit 2-Methyl-2-butanol

**[0357]** Eine Lösung von 34,5 g (0,20 Mol) 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 50 ml Wasser und eine Lösung von 22,5 g 50%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid werden bei 90–95°C zu einem Gemisch, das insgesamt 1,88 g Eisen(II)sulfatheptahydrat, 2,05 g Methansulfonsäure, 20 ml Wasser und 450 ml 2-Methyl-2-butanol (t-Amylalkohol) enthält, gegeben. Die Reaktion ist in 6 Stunden vollständig. Das Reaktionsgemisch

wird zur Entfernung der Feststoffe filtriert und das Filtrat wird mit Natriumsulfit, gefolgt von basischem Natriumborhydrid, gerührt. Die wäßrige Schicht wird entfernt und die organische Schicht wird aufkonzentriert und durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester gereinigt unter Bereitstellung von 46,3 g eines gelben Öls. Analyse durch Gaschromatographie-Massenspektroskopie zeigt, daß das Produkt ein Gemisch von 3 Hauptkomponenten darstellt, wobei alle ein Molekulargewicht von 259 aufweisen, das der Addition von t-Amylalkohol an die Nitroxyl-Ausgangsverbindung entspricht.

#### Beispiel 33B

Umesterung des Reaktionsprodukts von Beispiel 33A mit Stearinsäuremethylester.

**[0358]** Eine Gemisch von 44,8 g (0,173 Mol) des in Beispiel 33A erhaltenen Reaktionsprodukts, 47,1 g (0,158 Mol) Stearinsäuremethylester, 0,223 g Lithiumamid und Toluol wird unter Rückfluß erhitzt. Methanol wird zusammen mit etwas Toluol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Essigsäure gestoppt und nacheinander mit Wasser, verdünnter wäßriger Natriumbicarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Toluollösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und aufkonzentriert unter Gewinnung eines Feststoffs. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester liefert 70,0 g eines weißen festen Produkts, Fp. 38–43.

#### Beispiel 34

4-Benzoyloxy-1-(2-hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0359]** Tributylzinnhydrid wird tropfenweise zu einer Lösung von 2-Bromcyclohexanol und überschüssigem 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in Chlorbenzol gegeben. Das Gemisch wird zur Erleichterung der Reaktion erhitzt. Das rohe Reaktionsgemisch wird durch Kieselgel mit Heptan und anschließend Heptan/Essigsäureethylester geleitet unter Bereitstellung der Titelverbindung als ein Gemisch von cis- und trans-Isomeren.

#### Beispiel 35 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0360]** Die Titelverbindung wird durch Erhitzen der in Beispiel 34 hergestellten Verbindung in einer Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol hergestellt.

#### Beispiel 36

Reaktion von 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Propylenglycol

**[0361]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chloridtetrahydrat in Propylenglycol gemäß dem Verfahren von Beispiel 25 gegeben.

#### Beispiel 37

Reaktion von 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Trimethylenglycol

**[0362]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chloridtetrahydrat in Trimethylenglycol gemäß dem Verfahren von Beispiel 25 gegeben.

#### Beispiel 38

Bis[1-(2-hydroxyethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-sebacat

**[0363]** Tributylzinnhydrid wird tropfenweise zu einer Lösung von 2-Jodethanol und überschüssigem Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat in Chlorbenzol gegeben. Das rohe Reaktionsgemisch wird durch Kieselgel mit Heptan und anschließend mit Heptan und anschließend Heptan/Essigsäureethylester geleitet unter Bereitstellung der Titelverbindung.

## Beispiel 39

Reaktion von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat mit Isopropanol

**[0364]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat und Eisen(II)chloridtetrahydrat in Isopropanol gemäß dem Verfahren von Beispiel 25 gegeben.

## Beispiel 40

Reaktion von 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin mit 1,4-Butandiol

**[0365]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chloridtetrahydrat in 1,4-Butandiol gemäß dem Verfahren von Beispiel 25 gegeben.

## Beispiel 41

Reaktion von 4-Hexyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin mit Pinacol

**[0366]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Hexyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chloridtetrahydrat in Pinacol gemäß dem Verfahren von Beispiel 25 gegeben.

## Beispiel 42

Reaktion von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-on mit Glycerin

**[0367]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on und Eisen(II)chloridtetrahydrat in Glycerin gemäß dem Verfahren von Beispiel 25 gegeben.

## Beispiel 43 (nicht erfindungsgemäß)

Reaktion von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin mit 2-Ethyl-1-hexanol

**[0368]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chloridtetrahydrat in 2-Ethyl-1-hexanol gemäß dem Verfahren von Beispiel 25 gegeben.

## Beispiel 44

1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hexadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0369]** Ein Gemisch von 12,11 g (49,4 mMol) der in Beispiel 16A erhaltenen Verbindung, 12,11 g (44,8 mMol) Hexadecansäuremethylester (Palmitinsäuremethylester), 0,76 g Lithiumamid und Toluol wird unter Rückfluß erhitzt. Methanol wird zusammen mit etwas Toluol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Essigsäure gestoppt und nacheinander mit wäßrigem Methanol, verdünnter wäßriger Natriumbicarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Toluollösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und aufkonzentriert unter Gewinnung eines Feststoffs. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester liefert 18 g eines Feststoffs. Umkristallisation aus Methanol ergibt 10,7 g der Titelverbindung als weißen Feststoff, Fp. 60–64.

## Beispiel 44A

1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-eicosanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0370]** Ein Gemisch von 8,40 g (34,2 mMol) der in Beispiel 16A erhaltenen Verbindung, 10,17 g (31,1 mMol) Eicosansäuremethylester, 0,35 g Lithiumamid und Toluol wird unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Essigsäure gestoppt und nacheinander mit wäßrigem Methanol, verdünnter wäßriger Natriumbicarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Toluollösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und aufkonzentriert unter Gewinnung eines Feststoffs, der durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester gereinigt wurde, unter Bereitstellung von 9,9 g der Titelverbindung als weißer Feststoff, Fp. 69–73.

## Beispiel 44B

1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-(2-ethylhexanoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0371]** Ein Gemisch von 51,6 g (0,210 Mol) der in Beispiel 16A erhaltenen Verbindung, 30,6 g (0,193 Mol) 2-Ethylhexansäuremethylester, 1,26 g Lithiumamid und Toluol wird unter Rückfluß erhitzt. Methanol wird zusammen mit etwas Toluol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Essigsäure gestoppt und nacheinander mit wäßrigem Methanol, verdünnter wäßriger Natriumbicarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Toluollösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und aufkonzentriert unter Gewinnung einer gelben Flüssigkeit. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester liefert 51,0 g der Titelverbindung als schwach gelbes Öl.

## Beispiel 44C

1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-dodecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0372]** Ein Gemisch von 72,7 g (0,297 Mol) der in Beispiel 16A erhaltenen Verbindung, 51,9 g (0,242 Mol) Dodecansäuremethylester (Laurinsäuremethylester), 0,43 g Lithiumamid und Toluol wird unter Rückfluß erhitzt. Methanol wird zusammen mit etwas Toluol aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Essigsäure gestoppt und nacheinander mit wäßrigem Methanol, verdünnter wäßriger Natriumbicarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Toluollösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und aufkonzentriert unter Gewinnung eines Feststoffs. Reinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester liefert 96,7 g der Titelverbindung als weißen Feststoff, Fp. 46–8.

## Beispiel 45 (nicht erfindungsgemäß)

Reaktion von N,N',N'',N'''-Tetrakis{2,4-bis(N-(1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino)-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin mit Cyclohexanol

**[0373]** Ein Gemisch von N,N',N'',N'''-Tetrakis{2,4-bis[N-(1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin in Cyclohexanol wird mit wäßrigem Wasserstoffperoxid und Eisen(II)chloridtetrahydrat gemäß dem Verfahren von Beispiel 4 umgesetzt. Ein weißer Feststoff, der bei 133–175°C schmilzt, wird erhalten.

## Beispiel 46

Reaktion von 2,4,6-Tris[N-(1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin mit Cyclohexanol

**[0374]** Ein Gemisch von 2,4,6-Tris[N-(1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin und Cyclohexanol wird mit wäßrigem Wasserstoffperoxid und Eisen(II)chloridtetrahydrat gemäß dem Verfahren von Beispiel 4 umgesetzt. Ein hellbraunes Öl wird erhalten.

## Beispiel 47

Bis(1-(3-hydroxypropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat

**[0375]** Tributylzinnhydrid wird tropfenweise zu einer Lösung von 3-Brom-1-propanol und überschüssigem Bis(1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat in Chlorbenzol gegeben. Das Gemisch wird zur Erleichterung der Reaktion erhitzt. Das rohe Reaktionsgemisch wird durch Kieselgel mit Heptan und anschließend Heptan/Essigsäureethylester geleitet unter Bereitstellung der Titelverbindung.

## Beispiel 48

Bis[1-(12-hydroxy-1-dodecyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-sebacat

**[0376]** Tributylzinnhydrid wird tropfenweise zu einer Lösung von 12-Brom-1-dodecanol und überschüssigem Bis(1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat in Chlorbenzol gegeben. Das Gemisch wird zur Erleichterung der Reaktion erhitzt. Das rohe Reaktionsgemisch wird durch Kieselgel mit Heptan und anschließend Heptan/Essigsäureethylester geleitet unter Bereitstellung der Titelverbindung.

## Beispiel 49

Bis[1-(2-hydroxypropoxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl]-sebacat

**[0377]** Tributylzinnhydrid wird tropfenweise zu einer Lösung von 1-Brom-2-propanol und überschüssigem Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat in Chlorbenzol gegeben. Das Gemisch wird zur Erleichterung der Reaktion erhitzt. Das rohe Reaktionsgemisch wird durch Kieselgel mit Heptan und anschließend Heptan/Essigsäureethylester geleitet unter Gewinnung der Titelverbindung.

## Beispiel 50 (nicht erfindungsgemäß)

Reaktion des Produkts von Beispiel 11 mit N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin

**[0378]** N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin und das in Beispiel 11 hergestellte Produkt werden in einem Molverhältnis von 1:3,0 bis 1:3,5 umgesetzt. Das Produktgemisch schließt N,N',N"-Tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin, N,N',N"-Tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin und N,N',N",N"-Tetrakis{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin ein.

## Beispiel 51 (nicht erfindungsgemäß)

N,N',N",N"-Tetrakis{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methyl-propoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin

**[0379]** Die Titelverbindung wird durch die Zugabe von wäßrigem Wasserstoffperoxid zu einem Gemisch von N,N',N",N"-Tetrakis{2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin, Eisen(II)chlorid und tert-Butylalkohol gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 hergestellt.

## Beispiel 51A (nicht erfindungsgemäß)

N,N',N"-Tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methyl-propoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin

**[0380]** Die Titelverbindung wird durch die Zugabe von wäßrigem Wasserstoffperoxid zu einem Gemisch von N,N',N"-Tris{2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin, Eisen(II)chlorid und tert-Butylalkohol gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 hergestellt.

## Beispiel 51B (nicht erfindungsgemäß)

N, N',N"-Tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methyl-propoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin

**[0381]** Die Titelverbindung wird durch die Zugabe von wäßrigem Wasserstoffperoxid zu einem Gemisch von N,N',N"-Tris{2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin, Eisen(II)chlorid und tert-Butylalkohol gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 hergestellt.

## Beispiel 52 (nicht erfindungsgemäß)

Reaktion des Produkts von Beispiel 11 mit N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin

**[0382]** N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin und das in Beispiel 11 hergestellte Produkt werden in einem Molverhältnis von 1:4,0 umgesetzt. Das Produktgemisch schließt N,N',N"-Tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin, N,N',N"-Tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin und N,N',N",N"-Tetrakis{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin ein.

## Beispiel 53A

2-{N-[1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl]butylamino}-4,6-dichlor-s-triazin

**[0383]** Die in Beispiel 23B hergestellte Verbindung wird mit einer äquimolaren Menge Cyanursäurechlorid und Natriumbicarbonat bei 0°C umgesetzt unter Gewinnung der Titelverbindung.

## Beispiel 53B

N,N'-Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-1,6-hexandiamin

**[0384]** Die Titelverbindung wird durch die Hydrierung bei 50 psi der in Beispiel 23A erhaltenen Verbindung, Hexamethyldiamin, Methanol und einer katalytischen Menge von 5%igem Platin-auf-Kohlenstoff erhalten.

## Beispiel 53C (nicht erfindungsgemäß)

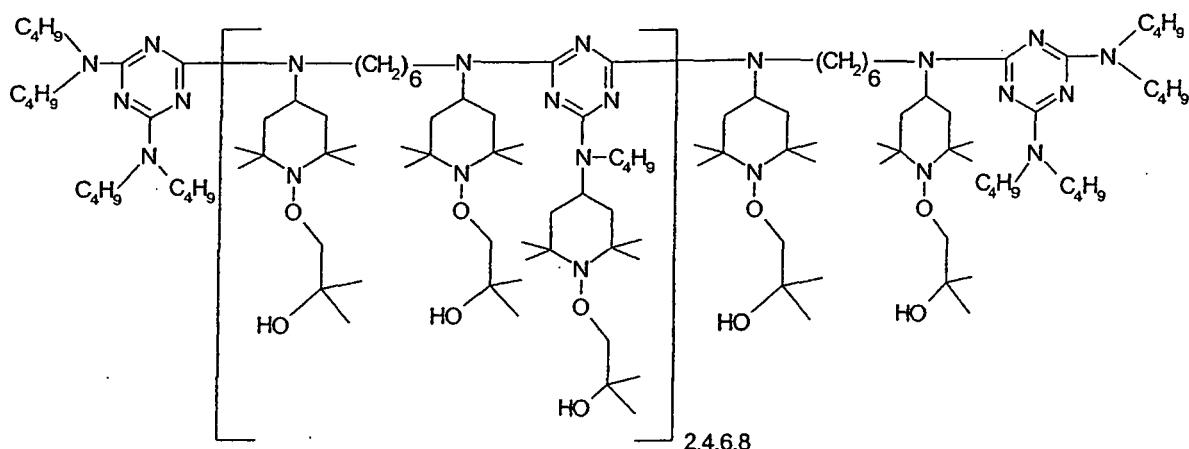
N,N'-Bis{2-[N-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino}-4-chlor-s-triazin-6-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-1,6-hexandiamin

**[0385]** Die Titelverbindung wird durch Umsetzung der zwei in Beispielen 53A und 53B hergestellten Verbindungen in einem Molverhältnis von 2:1 in Xylol bei 60–80°C mit Natriumhydroxid als Säureakzeptor hergestellt.

## Beispiel 53D (nicht erfindungsgemäß)

Oligomer von N-{2-[N-[1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-4-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-1,6-hexandiamin, beendet mit 2,4-Bis(dibutylamino)-s-triazin-6-yl

**[0386]** Die in Beispielen 53B und 53C hergestellten Verbindungen werden miteinander in einem Molverhältnis von 2:1 in Xylollösung bei 100–160°C mit Natriumhydroxid als Säureakzeptor vermischt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit 2,4-Bis(dibutylamino)-6-chlor-s-triazin unter den gleichen Bedingungen behandelt, unter Gewinnung eines oligomeren Produkts mit einer niedrigen Anzahl (2, 4, 6, 8) von wiederkehrenden Einheiten, beendet mit dem 2,4-Bis(dibutylamino)-s-triazin-6-yl-Einheiten, wie in der nachstehenden Struktur ersichtlich.



## Beispiel 54 (nicht erfindungsgemäß)

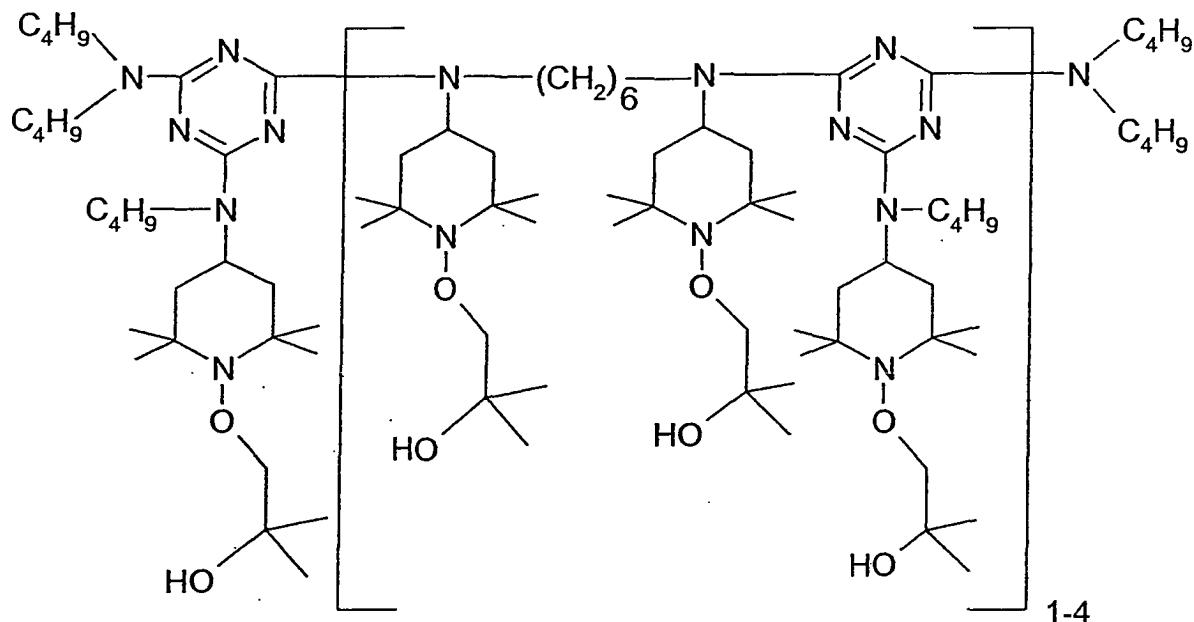
Oligomer von N-[2-(N-[1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-4-yl]-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-1,6-hexandiamin, beendet mit 2,4-Bis(dibutylamino)-s-triazin-6-yl

**[0387]** N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,6-hexandiamin und N,N'-Bis{2-[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-4-chlor-s-triazin-6-yl}-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,6-hexandiamin werden in einem Molverhältnis von 2:1 in Xylol bei 100–160°C mit Natriumhydroxid als Säureakzeptor zusammen vermischt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit 2,4-Bis(dibutylamino)-6-chlor-s-triazin unter den gleichen Bedingungen behandelt. Das erhaltene Oligomerengemisch wird mit tert-Butylhydroperoxid und einer katalytischen Menge Molybdäntrioxid in einem inerten Lösungsmittel, wie 1,2-Dichlorethan, erhitzt unter Bildung der entsprechenden N-Oxylverbindungen. Wässriges Wasserstoffperoxid wird dann dem Gemisch der N-Oxylverbindungen und Eisen(II)chloridtetrahydrat in tert-Butylalkohol gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 zugesetzt. Die Endprodukte sind ein Oligomerengemisch, wie in Beispiel 53D, obwohl die Verhältnisse der einzelnen Komponenten nicht die gleichen sein müssen wie in Beispiel 53D.

## Beispiel 55 (nicht erfindungsgemäß)

Oligomer von N-[2-[N-[1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-4-yl]-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-1,6-hexandiamin, beendet mit 2-Butylamino-4-{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-butylamino}-s-triazin-6-yl

**[0388]** Die Titelverbindung wird durch Erhitzen eines Gemisches der in Beispielen 53A und 53B hergestellten Verbindungen in einem Molverhältnis von 1,33:1,0-molar in Xylol bei 100–160°C unter Verwendung von Natriumhydroxid als Säureakzeptor hergestellt. Dibutylamin wird anschließend zu dem Reaktionsgemisch unter den gleichen Bedingungen zur Vervollständigung der Reaktion gegeben. Das Produkt ist ein Oligomerengemisch, das 1–4 wiederkehrende Einheiten, wie in der nachstehenden Struktur ersichtlich, einschließt.

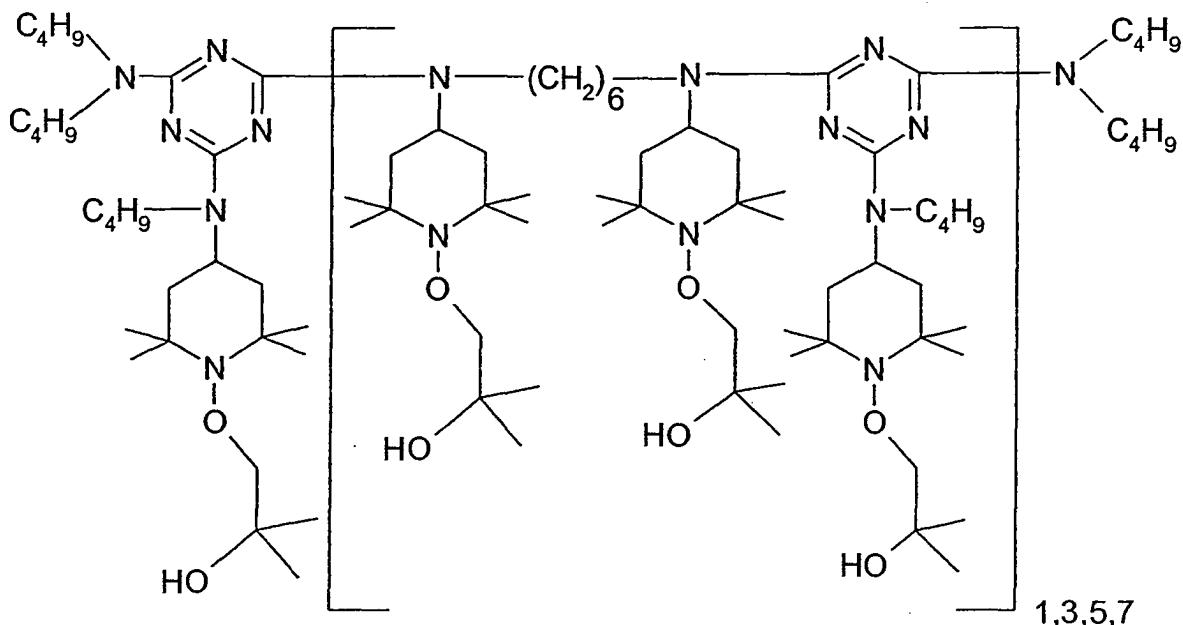


## Beispiel 56 (nicht erfindungsgemäß)

Oligomer von N-[2-[N-[1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-4-yl]-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-1,6-hexandiamin, beendet mit 2-Butylamino-4-{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-butylamino}-s-triazin-6-yl

**[0389]** Die Titelverbindung wird durch Erhitzen eines Gemisches der in Beispielen 53B und 53C hergestellten Verbindungen in einem Molverhältnis von 0,5:1 in Xylol bei 100–160°C unter Verwendung von Natriumhydroxid

als Säureakzeptor hergestellt. Dibutylamin wird anschließend zu dem Reaktionsgemisch unter den gleichen Bedingungen zur Vervollständigung der Reaktion gegeben. Das Produkt ist ein Oligomerengemisch, das 1, 3, 5 und 7 wiederkehrende Einheiten, wie in der nachstehenden Struktur ersichtlich, einschließt.



Beispiel 57 (nicht erfindungsgemäß)

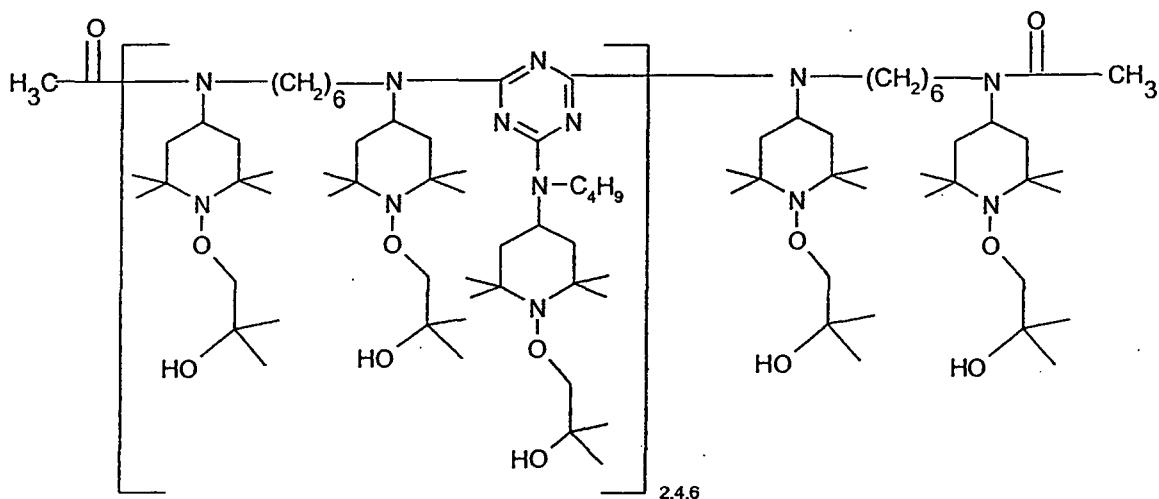
Oligomer von N-{2-[N-[1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-4-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-1,6-hexandiamin, beendet mit 2-Butylamino-4-{N-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-butylamino-s-triazin-6-yl}

**[0390]** N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,6-hexandiamin und N,N'-Bis{2-[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-4-chlor-s-triazin-6-yl}-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,6-hexandiamin werden zusammen in einem Molverhältnis von 0,5:1 in Xylool bei 100–160°C mit Natriumhydroxid als Säureakzeptor vermischt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit Dibutylamin unter den gleichen Bedingungen behandelt. Das erhaltene Oligomerengemisch wird mit tert-Butylhydroperoxid und einer katalytischen Menge Molybdäntrioxid in einem inerten Lösungsmittel, wie 1,2-Dichlorethan, unter Bildung der entsprechenden N-Oxylverbindungen behandelt. Wässriges Wasserstoffperoxid wird anschließend zu einem Gemisch der N-Oxylverbindungen und Eisen(II)chloridtetrahydrat in tert-Butylalkohol gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 gegeben. Das Endprodukt ist ein Oligomerengemisch, wie in Beispiel 56 hergestellt, obwohl die Verhältnisse der einzelnen Komponenten nicht die gleichen sein müssen wie jene in dem Produkt von Beispiel 56.

Beispiel 58 (nicht erfindungsgemäß)

Oligomer von N-{2-[N-[1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-4-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-1,6-hexandiamin, beendet mit Acetyl

**[0391]** Die in Beispielen 53B und 53C hergestellten Verbindungen werden in einem Molverhältnis von 2:1 in Xylool bei 100–160°C unter Verwendung von Natriumhydroxid als Säureakzeptor miteinander vermischt. Nachdem die Reaktion vollständig ist, wird das Reaktionsgemisch unter verminderter Druck aufkonzentriert. Essigsäureanhydrid wird zu dem Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gegeben und das Gemisch wird anschließend auf 130°C erhitzt. Das rohe Gemisch wird abgekühlt und mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Das Reaktionsgemisch wird unter verminderter Druck aufkonzentriert. Das Produkt ist ein Oligomerengemisch, das 2, 4 und 6 wiederkehrende Einheiten, wie in der nachstehenden Struktur ersichtlich, einschließt.



## Beispiel 59 (nicht erfindungsgemäß)

Oligomer von N-(2-[N-[1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-s-triazin-4-yl)-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-1,6-hexandiamin, beendet mit Acetyl

**[0392]** Beispiel 54 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß Essigsäureanhydrid anstelle von 2,4-Bis(dibutylamino)-6-chlor-s-triazin gemäß dem Verfahren von Beispiel 58 verwendet wird. Das Endprodukt ist ein Oligomerengemisch, wie in Beispiel 58 beschrieben, obwohl die Verhältnisse der Komponenten nicht mit jenen des in Beispiel 58 hergestellten Produkts identisch sein können.

## Beispiel 60 (nicht erfindungsgemäß)

Poy[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-methacrylat

**[0393]** Die Titelverbindung wird durch radikalische Polymerisation der in Beispiel 16B erhaltenen Verbindung hergestellt. Das mittlere Molekulargewicht des Polymers ist 1500–3000 amu.

## Beispiel 61 (nicht erfindungsgemäß)

Poly[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-acrylat

**[0394]** Die Titelverbindung wird durch radikalische Polymerisation der in Beispiel 21 erhaltenen Verbindung hergestellt. Das mittlere Molekulargewicht des Polymers ist 1500–3000 amu.

## Beispiel 62

1,4-Bis(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)-2-butanol

**[0395]** Tributylzinnhydrid wird tropfenweise zu einer Lösung von 1,4-Dibrom-2-propanol und überschüssigem 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in Chlorbenzol gegeben. Das Gemisch wird zur Erleichterung der Reaktion erhitzt. Das rohe Reaktionsgemisch wird durch Kieselgel mit Heptan und anschließend Heptan/Essigsäureethylester geleitet unter Bereitstellung der Titelverbindung.

## Beispiel 63

1,3-Bis(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)-2-propanol

**[0396]** Tributylzinnhydrid wird tropfenweise zu einer Lösung von 1,3-Dibrom-2-propanol und überschüssigem 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in Chlorbenzol gegeben. Das Gemisch wird zur Erleichterung der Reaktion erhitzt. Das rohe Reaktionsgemisch wird durch Kieselgel mit Heptan und anschließend Heptan/Essigsäureethylester geleitet unter Bereitstellung der Titelverbindung.

## Beispiel 64

2-Hydroxy-2-methylpropan-1,3-diyl-bis{[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl](1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat}

**[0397]** Die Titelverbindung wird durch Hochdruck-Flüssigchromatographie aus dem in Beispiel 2 erhaltenen rohen Reaktionsprodukt isoliert.

## Beispiel 65

1,3-Bis(4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)-2-methyl-2-propanol

**[0398]** Wäßriges Wasserstoffperoxid wird zu einem Gemisch von 4-Octadecanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Eisen(II)chloridtetrahydrat in tert-Butylalkohol bei 30–50°C gegeben. Überschüssiges Peroxid wird mit wäßriger Natriumsulfatlösung zersetzt. Die organische Schicht wird aufkonzentriert unter Gewinnung eines Gemisches, das 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und die Titelverbindung einschließt. Die Titelverbindung wird aus dem Gemisch durch Hochdruck-Flüssigchromatographie abgetrennt.

## Beispiel 66

1,3-Bis(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)-2-methyl-2-propanol

**[0399]** Die Titelverbindung wird durch Hochdruck-Flüssigchromatographie aus dem in Beispiel 16A erhaltenen rohen Reaktionsprodukt isoliert.

## Beispiel 67

1,3-Bis(4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)-2-methyl-2-propanol

**[0400]** Die Titelverbindung wird durch Hochdruck-Flüssigchromatographie aus dem in Beispiel 23A erhaltenen rohen Reaktionsprodukt isoliert.

## Beispiel 68

Hexansäure-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ester

**[0401]** Die Titelverbindung wird durch Erhitzen eines Gemisches von Hexansäuremethylester, der in Beispiel 16A hergestellten Verbindung, Lithiumamid und Xylol unter Rückfluß, während Methanol durch Destillation entfernt wird, hergestellt.

## Beispiel 69

4-Benzoyloxy-1-(2-hydroxyethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0402]** Tributylzinnhydrid wird tropfenweise zu einer Lösung von 2-Jodethanol und 4-Benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in Chlorbenzol gegeben. Das rohe Reaktionsgemisch wird durch Kieselgel mit Heptan und anschließend Heptan/Essigsäureethylester geleitet unter Bereitstellung der Titelverbindung.

## Beispiel 70 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxyethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0403]** Die Titelverbindung wird durch Erhitzen einer methanolischen Lösung der in Beispiel 69 erhaltenen Verbindung mit Kaliumhydroxid hergestellt.

## Beispiel 71 (nicht erfindungsgemäß)

Poly[4-hydroxy-1-(2-hydroxyethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-succinat]

**[0404]** Die Titelverbindung wird durch die Reaktion von ungefähr äquimolaren Mengen Bernsteinsäuredimethylester und der in Beispiel 70 hergestellten Verbindung hergestellt.

## Beispiel 72 (nicht erfindungsgemäß)

Poly[4-hydroxy-1-(2-hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-succinat]

**[0405]** Die Titelverbindung wird durch die Reaktion von ungefähr äquimolaren Mengen Bernsteinsäuredimethylester und der in Beispiel 35 hergestellten Verbindung hergestellt.

## Beispiel 73

1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0406]** Ein Gemisch aus Stearinsäuremethylester, der in Beispiel 16A hergestellten Verbindung und einer katalytischen Menge Lithiamid wird in Xylol unter Rückfluß erhitzt. Methanol wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Reaktion wird mit verdünnter Säure gestoppt. Die organische Schicht wird aufkonzentriert und das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt unter Bereitstellung der Titelverbindung als weißer Feststoff, der bei 51–56°C schmilzt.

## Beispiel 73A

1-(4-Octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)-2-octadecanoyloxy-2-methylpropan

**[0407]** Die Titelverbindung wird durch die Reaktion der in Beispiel 16A hergestellten Verbindung mit überschüssigem Stearinsäuremethylester in einer katalytischen Menge Lithiumamid in Xylol hergestellt.

## Beispiel 74 (nicht erfindungsgemäß)

4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-1-phenethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0408]** Die Titelverbindung wird durch Erhitzen einer methanolischen Lösung der in Beispiel 10 erhaltenen Verbindung mit Kaliumhydroxid hergestellt.

## Beispiel 75 (nicht erfindungsgemäß)

Poly[4-hydroxy-1-(2-hydroxy-1-phenylethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-succinat]

**[0409]** Die Titelverbindung wird durch die Reaktion von ungefähr äquimolaren Mengen Bernsteinsäuredimethylester und der in Beispiel 74 erhaltenen Verbindung hergestellt.

## Beispiel 76

## Stabilisierung von thermoplastischen Olefinen

**[0410]** Formprüfstücke werden durch thermoplastische Spritzgußolefin-(TPO)pellets, die Pigmente, ein Phosphit, ein phenolisches Antioxidans oder Hydroxylamin, ein Metallstearat, Ultravioletlichtabsorptionsmittel oder einen gehinderten Aminstabilisator oder ein Gemisch von UV-Absorptionsmittel und gehindertem Aminstabilisator enthalten, hergestellt.

**[0411]** Pigmentierte TPO-Pellets werden aus reinem Pigment oder Pigmentkonzentrat, Coadditiven und kommerziell erhältlichen TPO durch Vermischen der Komponenten in einem 1" Ein-Schnecken-Extruder Superior/MPM mit einer Allzweck-Schnecke (24:1 L/D) bei 400°F (200°C), hergestellt, in einem Wasserbad abgekühlt und pelletiert. Die erhaltenen Pellets werden in 60 Mil (0,006 inch), 2" × 2"-Plättchen, bei etwa 375°F (190°C) an einer Spritzgießvorrichtung Injection Molding Machine BOY 30M geformt.

**[0412]** Die pigmentierte TPO-Formulierung, bestehend aus Polypropylen, vermischt mit einem Kautschuk-Modifizierungsmittel, wobei das Kautschuk-Modifizierungsmittel ein in situ umgesetztes Copolymer ist oder einem Mischprodukt, das Copolymere von Propylen und Ethylen, mit oder ohne eine ternäre Komponente, wie Ethylidennorbornen enthält, werden mit einem Grundstabilisierungssystem, bestehend aus einem N,N-Dialkylhydroxylamin oder einem gehinderten phenolischen Antioxidans, mit oder ohne eine Organophosphorverbindung, stabilisiert.

**[0413]** Alle Additiv- und Pigmentkonzentrationen in der Endformulierung werden als Gewichtsprozent, bezogen auf das Harz, ausgedrückt.

**[0414]** Die Formulierung enthielt thermoplastische Polyolefinpellets und eine oder mehrere der nachstehenden Komponenten:

0,0 bis 2,0% Pigment,  
0,0 bis 50,0% Talkum,  
0,0 bis 0,1% Phosphit,  
0,0 bis 1,25% phenolisches Antioxidans,  
0,0 bis 0,1% Hydroxylamin,  
0,05 bis 0,10% Calciumstearat,  
0,0 bis 1,25% UV-Absorptionsmittel,  
0,0 bis 1,25% gehinderter Aminstabilisator.

**[0415]** Die Komponenten werden in einem Trommeltrockner vor der Extrusion und dem Formen trockenvermischt.

**[0416]** Prüfplättchen werden in Metallrahmen befestigt und in einem Atlas Ci65 Xenonbogen-Weather-O-Meter bei 70°C Black-Panel-Temperatur, 0,55 W/m<sup>2</sup> bei 340 Nanometern und 50% relativer Luftfeuchtigkeit mit abwechselnden Licht/Dunkel-Zyklen und Wasserbesprühung (Society of Automotive Engineers – SAE J 1960 Test Procedure) belichtet. Die Prüfstücke werden bei ungefähr 625 Kilojoule-Intervallen durch Ausführung von Farbmessungen an einem Applied Color Systems-Spectrophotometer im Reflexionsmodus gemäß ASTM D 2244-79 geprüft. Die aufgenommenen Daten schließen ΔE-, L<sup>\*</sup>-, a<sup>\*</sup>- und b<sup>\*</sup> Werte ein. Glanzmessungen werden an einem BYK-Gardner Haze/Gloss Meter bei 60° gemäß ASTM D 523 durchgeführt.

#### UV Belichtungstest

**[0417]** Prüfstücke, die UV-Strahlung ausgesetzt werden, zeigen ausgesprochene Beständigkeit gegen Photoabbau, wenn sie mit Lichtstabilisatorsystemen, umfassend eine Kombination von 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol (TINUVIN® 328, Ciba), die Verbindung von Beispiel 73 und N,N',N'',N'''-Tetrakis[4,6-bis(butyl-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)amino)-s-triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecan (CHIMASORB® 119, Ciba), stabilisiert werden. Die Kontrollprobe besteht aus einer Stabilisatorformulierung, die üblicherweise in der Industrie verwendet wird, um UV-Stabilität zu verleihen. Alle Proben enthalten ein Pigment, Pigment Red 177, und Talkum.

**[0418]** Die früher beschriebenen Prüfplättchen enthalten das Nachstehende (alle Konzentrationen sind in Gewichtsprozent, bezogen auf das Harz, ausgedrückt): Polymersubstrat ist kommerziell erhältliches Polyolefin-gemisch POLYTROPE® TPP 518-01, vertrieben von Schulman Inc. Akron, Ohio).

**[0419]** Die Farbpackung ist 0,025% Red 3B – Pigment Red 177, C.I. #65300.

**[0420]** Jedes Plättchen enthält:

0,2% TINUVIN® 328;  
0,1% Calciumstearat und  
15% Talkum.

**[0421]** Die Kontrollplättchen enthalten zusätzlich

0,1% IRGANOX® B225 (50:50 Gemisch von IRGANOX® 1010, Ciba (Neopentantetrayltetrakis(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylhydrocinnamat) und IRGAPOS® 168, Ciba [Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit;  
0,2% TINUVIN® 770, Ciba, [Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat];  
0,2% CHIMASSORB 944, Ciba [Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin].

**[0422]** Die zwei Testplättchen (NOR-1 und NOR-2) enthalten jeweils 0,05% N,N-Dialkylhydroxylamin; NOR-1 enthält zusätzlich 0,2% CHIMASSORB® 119 und 0,2% TINUVIN® 123, Ciba [Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat].

**[0423]** NOR-2 enthält zusätzlich 0,2% CHIMASSORB® 119 und 0,2% der Verbindung von Beispiel 73.

**[0424]** Die Ergebnisse der UV-Prüfung werden in der nachstehenden Tabelle angegeben.

	$\Delta E^*$		Glanzwert		% Glanzwert
	0	3000 kJ/m <sup>2</sup>	0 kJ/m <sup>2</sup>	3000 kJ/m <sup>2</sup>	0 kJ/m <sup>2</sup>
Probe					
Kontrolle	0,0	4,7	66,6	5,4	100
NOR-1	0,0	4,0	65,5	16,9	100
NOR-2	0,0	3,8	64,9	45,3	100

**[0425]** Die Verbindung von Beispiel 73, die in Prüfplättchen NOR-2 vorliegt, zeigt insbesondere stark verbesserte Glanzhaltung, verglichen mit dem weniger wirksamen Kontrollsysten und ist tatsächlich auch wirksamer als eine verwandte gehinderte Aminverbindung (TINUVIN® 123), die in Prüfplättchen NOR-1 vorliegt. Die Beständigkeit der Farbänderung bei UV-Belichtung ist ebenfalls verbessert.

**[0426]** Polymergemische, die eine ungesättigte ternäre Komponente, wie EPDM-Gemische, enthalten, profitieren von den vorliegenden, vorstehend beschriebenen wirksameren Lichtstabilisatorssystemen besonders.

**[0427]** In allen Fällen zeigen die Licht-stabilisierten Formulierungen viel größere Beständigkeit gegenüber Photoabbau als unstabilisierte Probenstücke, die rasch unter den vorstehend ausgewiesenen UV-Belichtungsbedingungen versagen.

#### Beispiel 77

##### Streichbare TPO

**[0428]** Formprüfstücke werden durch thermoplastische Spritzgußolefin-(TPO)pellets, die die vorliegenden Verbindungen, Pigmente und andere Coadditive, wie in Beispiel 76 beschrieben, enthalten, hergestellt.

**[0429]** Die lichtstabilen Formulierungen werden auf Ein-Komponenten-Anstrichsysteme gestrichen und auf TPO/Anstrich-Wechselwirkungen geprüft. Vor dem Streichen werden die Prüfstücke zuerst gemäß GM998-4801 gewaschen und 15 Minuten bei 200°F (94°C) getrocknet. Haftverstärker wird zu einer Trockenfilmdicke von 0,2–0,4 Mil aufgetragen. Die Proben werden fünf Minuten getrocknet, bevor eine 1K Grundierungsschicht zu einer Filmdicke von 1,2–1,4 Mil aufgetragen wird. Die gestrichenen Platten werden drei Minuten getrocknet, ein Klarlack wird dann zu einer Trockenfilmdicke von 1,2–1,5 Mil aufgetragen, gefolgt von zehn Minuten Entspannungstrocknen und Einbrennen im Ofen bei 250°F (121°C) für 30 Minuten.

**[0430]** Die Anstrichhaftung wird durch den Aggressive Adhesion-Test (HerstellerPrüfverfahren, ausgeführt bei Technical Finishing, Inc.) und den Taber Scuff-Test gemessen. Die gestrichenen Platten, die mehr als 80% des Anstrichlacks zurückbehalten, werden als annehmbar betrachtet. Nach dem Aggressive Adhesion-Test werden Proben mit weniger als 5% Anstrichverlust als akzeptabel angesehen.

**[0431]** Die Proben werden geprüft, um die TPO/Anstrich-Wechselwirkungen wie nachstehend zu bewerten:

Formulierung*	Taber Scuff-Test	Aggressive Adhesion-Test	HALS pK <sub>a</sub>
A	100% entfernt	6% Verlust (nicht bestanden)	9,1
B	0% entfernt	4% Verlust (bestanden)	4,6
C	0% entfernt	3% Verlust (bestanden)	4,0

Formulierung A enthält 0,2% CHIMASSORB® 944, 0,2% TINUVIN® 328, 500 ppm Calciumstearat und 750 ppm N,N-Dialkylhydroxylamin in Reaktorqualität TPO.

A enthält ebenfalls 0,2% Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat) (TINUVIN® 770 pK<sub>a</sub> 9,1).

Formulierungen B und C enthalten 0,2% CHIMASSORB® 119, 0,2% TINUVIN® 328, 500 ppm Calciumstearat und 750 ppm N,N-Dialkylhydroxylamin in Reaktorqualität TPO.

B enthält 0,2% Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat) (TINUVIN® 123 pK<sub>a</sub> 4,6).

C enthält ebenfalls 0,2% 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (Verbindung von Beispiel 73, pK<sub>a</sub> 4,0).

**[0432]** Die Daten in der Tabelle weisen aus, daß, obwohl Formulierung A in sowohl dem Taber Scuff- als auch Aggressive Adhesion-Test versagte; beide Formulierungen B und C, beide Anstrichanhaltungsprüfungen bestanden. Jedoch bescheinigt eine Untersuchung der pK<sub>a</sub>-Werte, daß, je geringer der pK<sub>a</sub>-Wert (weniger basisch) für die getestete gehinderte Aminverbindung ist, um so geringer die Anstrichverlustergebnisse in diesem Aggressive Adhesion Test sind. Die vorliegende Verbindung von Beispiel 73 mit der vorliegenden Hydroxyleinheit weist den geringsten pK<sub>a</sub>-Wert auf und ebenfalls den geringsten Anstrichverlust, der noch besser ist als jener der nächsten Verbindung des Standes der Technik, in der keine Hydroxyleinheit vorliegt.

### Beispiel 78

#### Stabilisierung von Polypropylen-Formgegenständen

**[0433]** Formprüfstücke werden durch Spritzguß-Polypropylenpellets, die Pigmente, ein Phosphit, ein phenolisches Antioxidans oder Hydroxylamin, ein Metallstearat, Ultraviolettsorptionsmittel oder einen gehinderten Aminstabilisator oder ein Gemisch von UV-Absorptionsmitteln und gehinderten Aminstabilisatoren enthalten, hergestellt.

**[0434]** Pigmentierte Polypropylenpellets werden aus reinem Pigment oder Pigmentkonzentraten, Stabilisatoren, Coadditiven und kommerziell erhältlichem Polypropylen durch Vermischen der Komponenten in einem 1" Ein-Schnecken-Extruder Superior/MPM mit einer Allzweck-Schnecke (24:1 L/D) bei 475°F (250°C) hergestellt, in einem Wasserbad abgekühlt und pelletiert. Die erhaltenen Pellets werden zu 60 Mil (0,06 inch dick), 2" × 2"-Plättchen bei etwa 475°F (250°C) mit einer Spritzgießvorrichtung Injection Molding Machine BOY 30M geformt.

**[0435]** Die aus Polypropylenhomopolymer oder Polypropylencopolymer bestehenden, pigmentierten Polypropylen-Formulierungen werden mit einem Grundstabilisierungssystem, bestehend aus einem N,N-Dialkylhydroxylamin oder einem gehinderten phenolischen Antioxidans, mit oder ohne eine Organophosphorverbindung, stabilisiert.

**[0436]** Alle Additiv- und Pigmentkonzentrationen in den Endformulierungen werden als Gewichtsprozent, bezogen auf das Harz, ausgedrückt.

**[0437]** Die Formulierungen enthielten Polypropylenpellets und eine oder mehrere der nachstehenden Komponenten:

- 0,0% bis 2,0% Pigment,
- 0,0% bis 50,0% Talkum,
- 0,0% bis 50,0% Calciumcarbonat,
- 0,0% bis 0,1% Phosphit,
- 0,0% bis 1,25% phenolisches Antioxidans,
- 0,0% bis 0,1% Hydroxylamin,
- 0,05% bis 0,10% Calciumstearat,
- 0,0% bis 1,25% UV-Absorptionsmittel,
- 0,0% bis 1,25% gehinderter Aminstabilisator.

**[0438]** Die Komponenten werden in einem Trommeltrockner vor der Extrusion und dem Formen trockenvermischt.

**[0439]** Prüfplättchen werden auf Metallrahmen befestigt und in einem Atlas Ci65 Xenonbogen-Weather-O-Meter bei 70°C Black-Panel-Temperatur, 0,55 W/m<sup>2</sup> bei 340 Nanometern und 50% relativer Luftfeuchtigkeit mit abwechselnden Licht/Dunkel-Zyklen und Wasserbesprühung (Society of Automotive Engineers – SAE J 1960 Test Procedure) belichtet. Prüfstücke werden bei ungefähr 625 Kilojoule-Intervallen durch Ausführen von Farbmessungen an einem Applied Color Systems-Spektrophotometer im Reflexions-modus gemäß ASTM D 2244-79 getestet. Die aufgenommenen Daten schließen ΔE-, L\*-, a\*- und b\*-Werte ein. Glanzmessungen werden an einem BYK-GARDNER Haze/Gloss Meter bei 60° gemäß ASTM D523 durchgeführt.

#### UV Belichtungstest

**[0440]** Prüfstücke, die UV-Strahlung ausgesetzt werden, zeigen außergewöhnliche Beständigkeit gegen Photoabbau, wenn sie mit Lichtstabilisatorsystemen stabilisiert werden, die eine Kombination (TINUVIN® 328, die Verbindung von Beispiel 73 und CGL 2020 umfassen. CGL 2020 ist das Oligomer von N-[{2-(N-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-s-triazin-4-yl]-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,6-hexandiamin, beendet mit 2,4-Bis(dibutylamino)-s-triazin-6-yl. Die Kontrollprobe besteht aus einer Stabilisatorformulierung, die üblicherweise in der Industrie verwendet wird, um UV-Stabilität zu verleihen. Alle Proben enthalten Pigment Red 177.

				ΔE*		Glanzwerte		% Glanzhaltung	
	Red 3B Formulierungen			0 kJ/m <sup>2</sup>	3000 kJ/m <sup>2</sup>	0 kJ/m <sup>2</sup>	3000 kJ/m <sup>2</sup>	0 kJ/m <sup>2</sup>	3000 kJ/m <sup>2</sup>
	Verb. 1	Verb. 2	Verb. 3						
Kontrolle	0,14% T 123	0,20% CGL 2020	0,2% Tinuvin 328	0	6,5	88%	24%	100%	28%
Bsp. 73	0,10% Bsp. 73	0,10% CGL 2020	0,1% Tinuvin 328	0	0,6	88%	77%	100%	88%
NOR 2	0,10% NOR 2	0,10% CGL 2020	0,1% Tinuvin 328	0	8,2	87%	13%	100%	14%

- Alle Harzformulierungen werden mit 0,05% Dialkylhydroxylamin in dem fertigen Harz grundstabilisiert.
- Das Polymersubstrat ist ein kommerziell erhältliches Polypropylenhomopolymer – Profax 6501 (Hersteller Montell Polyolefins).
- Farbbündel ist 0,25% Red 3B – Pigment Red 177, C.I. # 65300 in der fertigen Harzformulierung.
- Jede Formulierung enthält ein Hydroxyphenylbenzotriazol UV-Absorptionsmittel – Tinuvin 328, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol.
- NOR 2 ist Bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat.
- Jede Formulierung enthält 0,1% Calciumstearat.
- Proben sind 60 Mil dicke 2" × 2" spritzgegossene Plättchen.
- UV-Belichtungen unter SAE J 1960 – Exterior Automotive-Bedingungen – durchgeführt.

**[0441]** Alle Additiv- und Pigmentkonzentrationen in den Endformulierungen werden in Gewichtsprozent bezogen auf das Harz ausgedrückt.

**[0442]** Die die betreffende Verbindung von Beispiel 73 enthaltende Formulierung zeigt selbst bei einer geringeren Gesamtkonzentration besonders stark verbesserte Glanzhaltung, verglichen mit dem weniger wirksamen Kontroll-Stabilisatorsystem. Die Beständigkeit gegen Farbänderung bei UV-Belichtung ist ebenfalls wesentlich erhöht. Die betreffende Verbindung von Beispiel 73 ist beim Beibehalten des Aussehens auch wesentlich effektiver, verglichen mit einem anderen festen N-O-R HALS (NOR 2) ähnlicher Molekülform bei gleichen Konzentrationen.

**[0443]** In allen Fällen zeigen die Licht-stabilisierten Formulierungen viel größere Beständigkeit gegen Photoabbau als unstabilisierte Prüfstücke, die rasch unter den vorstehend ausgewiesenen UV-Belichtungsbedingungen versagen.

#### Beispiel 79

##### Polypropylenfaser

**[0444]** Faserproben werden durch Extrudieren von Polypropylen mit Faserqualität mit den vorliegenden Verbindungen, Coadditiven und Pigmenten hergestellt. Typische Formulierungen enthalten die vorliegenden Verbindungen mit Anteilen von 0,05 bis 2,0%, ein Metallstearat, wie Calciumstearat mit 0,05 bis 0,5%, Pigmente von 0 bis 5%, UV-Absorptionsmittel mit Anteilen von 0,05 bis 2,0%, Phosphite mit 0 bis 0,1%, phenolische Antioxidantien mit 0 bis 1,25%, N,N-Dialkylhydroxylamine mit 0 bis 0,1% und gegebenenfalls andere gehinderte Amine mit Anteilen von 0 bis 2,0%. Alle Additiv- und Pigmentkonzentrationen in den fertigen Formulierungen sind in Gewichtsprozent, bezogen auf das Harz, angegeben.

**[0445]** Pigmentkonzentrate werden aus reinem Pigment und Polypropylen (PROFAX® Hercules) durch Vermischen der zwei Komponenten mit einem Mischer mit hoher Scherwirkung in einem Verhältnis von 25% Pigment und 75% Harz, Verpressen des erhaltenen Harz/Pigment/Gemisches mit einer Wabash Compression Formvorrichtung (Modell Nr. 30-1515-4T3) zu einer dünnen Folie und Teilen der Folie in feine Stücke für die Dispersion in Polypropylen mit verminderten Konzentrationen hergestellt. Alternativ werden Pigmentkonzentrate als Pigmentdispersionen in einem geeigneten Trägerharz zum anschließenden Vermischen zu Fasern bei verminderten Konzentrationen erhalten.

**[0446]** Formulierungen, die Polypropylen, 0,05 bis 0,1% Phosphit, 0–1,25% phenolisches Antioxidans, 0–0,1% Dialkylhydroxylamin, 0,05–0,1% Calciumstearat, 0–1,25% UV-Absorptionsmittel, 0 bis 1,25% gehindertes Amin enthalten, werden in einem Trommeltrockner trockenvermischt, mit einem 1" Ein-Schnecken-Extruder Superior/MPM mit einer Allzweck-Schnecke (24:1 LID) bei 475°F (246°C) extrudiert, in einem Wasserbad gekühlt und pelletiert. Die erhaltenen Pellets werden zu Faser versponnen, bei etwa 475°F (246°C) an einem HILLS Research Fiber Extruder (Modell Nr. REM-3P-24), versehen mit einer 41-Loch-delta-Form-Spinndüse. Der so gesponnene Strang wird bei einem Zugverhältnis von 3,2:1 unter Erzeugung eines fertigen Denier von 615/41 verstreckt.

**[0447]** Die Faserproben werden mit einem Lawson-Hemphill Fiber Analysis Knitter zu "Socken" gewirkt, in geeignete Längen geschnitten und in einem Atlas Ci65 Xenonbogen-Weather-O-Meter bei 89°C Black-Panel-Temperatur, 0,55 W/m<sup>2</sup> bei 340 Nanometern und 50% relativer Luftfeuchtigkeit (Society of Automotive Engineers – SAE J 1885 Test Procedure) belichtet.

**[0448]** Die Faserproben werden durch Ausführen von Farbmessungen an einem Applied Color Systems-Spektrophotometer durch Reflexionsmodus gemäß ASTM D 2244-79 getestet. Gleiche, jedoch getrennte Faserproben, werden hinsichtlich deutlichen Versagens und der Zeit bis zum Versagen aufgezeichnet.

**[0449]** Die Proben, die die vorliegenden Verbindungen enthalten, zeigen gute Stabilisierungsleistung gegen die verschlechternden Wirkungen von UV-Licht.

#### Beispiel 80

**[0450]** Weitere Socken aus Propylenfaser, hergestellt wie in Beispiel 79, werden in einem Blue M Umluftofen bei 120°C behandelt. Das Versagen wird durch das in Beispiel 79 angegebene Kriterium bestimmt. Je länger es dauert, bis das deutliche Versagen auftritt, um so wirksamer ist das Stabilisierungssystem.

**[0451]** Die die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Socken zeigen guten thermischen Stabilisierungswirkungsgrad.

#### Beispiel 81 (\*nicht erfindungsgemäß)

**[0452]** Polyethylen mit Folienqualität wird mit ungefähr 10 Gewichtsprozent der Testadditive, wie der Verbindung von Beispiel 51\*, trockenvermischt und anschließend bei 200°C zu "Masterbatch"-Pellets schmelzvermischt. Die vollständig formulierten "Masterbatch"-Pellets werden mit Polyethylenharz trockenvermischt, um die gewünschten fertigen Stabilisatorkonzentrationen zu erhalten. Typische Formulierungen enthalten die vor-

liegenden Verbindungen mit Anteilen von 0,05 bis 2,0%, ein Metallstearat, wie Calciumstearat, mit 0,05% bis 0,5%, ein Phosphit mit 0% bis 0,1%, ein phenolisches Antioxidans mit 0% bis 1,25%, ein N,N-Dialkylhydroxylamin mit 0% bis 0,1%, und gegebenenfalls ein gehindertes Amin mit 0% bis 2,0%. Das so stabilisierte, vollständig formulierte Harz wird dann bei 200°C auf einer DOLCI Folienstrasse zu einer 150 Mikrometer dicken Folie geblasen.

**[0453]** Die Blasfolien werden in einem Atlas Xenonbogen-Weather-O-Meter gemäß ASTM G26 bei 63°C Black-Panel-Temperatur, 0,35 W/m<sup>2</sup> bei 340 nm, ohne Sprühzyklus, belichtet. Die Folien werden periodisch auf jede Änderung der Dehnung unter Verwendung eines Instron 112 Zugtesters überprüft. Das Versagen in diesem Test wird durch die Beobachtung des Verlustes an % Dehnung in der Folie bestimmt. Je länger es dauert, bis dieser Verlust auftritt, um so wirksamer ist das Stabilisatorsystem.

**[0454]** Die das vorliegende Verbindungsgemisch enthaltenden Folien zeigen guten Licht-Stabilisierungsgrad.

#### Beispiel 82

**[0455]** Polyethylen mit Folienqualität wird, wie in Beispiel 81 beschrieben, mit einer 10%igen Beschickung der Testadditive, wie der Verbindung von Beispiel 51, trockenvermischt und anschließend bei 200°C zu vollständig formulierten Masterbatch-Pellets schmelzvermischt. Die Masterbatch-Pellets werden mit dem Polyethylenharz trockenvermischt, um die fertige Stabilisatorkonzentration zu erhalten. Das vollständig formulierte Harz wird dann bei 200°C unter Verwendung einer DOLCI Folienstrasse zu einer 150 Mikrometer dicken Folie geblasen.

**[0456]** Die erhaltenen Folien werden in einem Gewächshaus auf verzinkten Eisenträgern belichtet. Die Behandlung schließt regelmäßige Anwendungen von Pestiziden (das heißt Natrium-N-methyldithiocarbamat, VAPAM alle sechs Monate und SESMETRIN jeden Monat) ein. Die Leistung wird durch das Verfolgen des prozentualen Anteils an Restdehnung gemessen. Das Versagen wird als die Zeit eines 50%igen Verlusts von ursprünglicher Dehnung definiert.

**[0457]** Die die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Folien zeigen gute Beständigkeit gegen Pestizide.

#### Beispiel 83

**[0458]** Wie in Beispiel 81 beschrieben hergestellte Masterbatch-Pellets werden in Polyethylenharz trockenvermischt, um die fertige Stabilisatorkonzentration zu erhalten. Das vollständig formulierte Harz wird anschließend unter Verwendung einer DOLCI Folienstrasse bei 200°C zu einer 25 Mikrometer dicken Folie geblasen.

**[0459]** Die erhaltenen Folien werden auf einem Boden, um landwirtschaftliche Mulchfolienbedingungen zu simulieren, belichtet. Die Behandlung schließt das Aussetzen von Methylbromid-Räuchermittel für drei Tage bei 60 g/m<sup>3</sup> ein. Die Leistung wird durch Verfolgen der Zeit zur physikalischen Versprödung gemessen.

**[0460]** Die die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Folien zeigen gute Beständigkeit gegen Räuchermittel.

#### Beispiel 84

**[0461]** Gewächshausfolienproben werden, wie in Beispiel 81 beschrieben, hergestellt, enthalten jedoch zusätzlich zu den vorliegenden Verbindungen ebenfalls ein Metallstearat oder Metalloxid. Typische Formulierungen enthalten 0,05% bis 2 Gewichtsprozent der vorliegenden gehinderten Amine, 0,05 bis 0,5% eines Metallstearats, wie Calciumoxid, und 0,05 bis 0,5% eines Metalloxids, wie Zinkoxid oder Magnesiumoxid.

**[0462]** Die Wirksamkeit wird wie in Beispiel 82 beschrieben verfolgt. Die die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Folien zeigen gute Lichtstabilität.

#### Beispiel 85

**[0463]** Polypropylenfasern werden wie in Beispiel 79 beschrieben hergestellt. Zusätzlich zu den vorliegenden Verbindungen sind auch ausgewählte halogenierte Flammverzögerungsmittel in der Formulierung enthalten. Die Flammverzögerungsmittel sind Tris(3-brom-2,2-bis(brommethyl)propyl)phosphat, Decabromdiphenyloxid, Ethylen-bis(tetrabromphthalimid) oder Ethylen-bis(dibromnorbornandicarboximid).

**[0464]** Unter Verwendung des in Beispiel 79 für die Lichtstabilisierung beschriebenen Kriteriums zeigen die aus Polypropylenfaser gewirkten Socken, die die vorliegenden Verbindungen enthalten, gute Lichtstabilität.

Beispiel 86

**[0465]** Polypropylen mit Formqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und anschließend zu Pellets schmelzvermischt. Zusätzlich zu den vorliegenden Verbindungen sind ebenfalls ausgewählte Flammverzögerungsmittel eingeschlossen. Die Flammverzögerungsmittel sind Tris(3-brom-2,2-bis(brommethyl)propyl)phosphat, Decabromdiphenyloxid, Ethylen-bis(tetrabromphthalimid) oder Ethylen-bis(dibromnorbornandicarboximid). Das pelletierte, vollständig formulierte Harz wird dann unter Verwendung einer Laborspritzgießvorrichtung Laboratory Model Injection Molder Boy 50M zu Testprobenstücken spritzgegossen.

**[0466]** Die Prüfplättchen werden in Metallrahmen montiert und in einem Ci65 Xenonbogen-Weather-O-Meter von Atlas mit unterbrochenen Licht/Dunkel-Zyklen und Wasserbesprühung gemäß dem ASTM G26-Testverfahren belichtet. Die Probenstücke werden in periodischen Intervallen auf die Änderungen der Zugeigenschaften untersucht. Das Versagen in diesem Test wird durch die Beobachtung des Verlustes der Zugeigenschaften bestimmt. Je länger es dauert, bis der Verlust in den Eigenschaften auftritt, um so wirksamer ist das Stabilisatorsystem.

**[0467]** Die die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Testproben zeigen gute Lichtstabilisierungseigenschaften.

Beispiel 87

**[0468]** Formprüfstücke werden durch thermoplastische Spritzguß-Olefin-(TPO)-Pellets, wie in Beispiel 76 beschrieben, hergestellt. Zusätzlich zu den vorliegenden Verbindungen werden ebenfalls ausgewählte Flammverzögerungsmittel in die Prüfstücke eingeschlossen. Die Flammverzögerungsmittel sind Tris(3-brom-2,2-bis(brommethyl)propyl)phosphat, Decabromdiphenyloxid, Ethylen-bis(tetrabromphthalimid) oder Ethylen-bis(dibromnorbornandicarboximid).

**[0469]** Die die vorliegenden gehinderten Amine einschließenden Proben zeigen gute Lichtstabilisierungswirkung.

Beispiel 88

**[0470]** Polyethylen mit Folienqualität wird vermischt und bei 200°C, wie in Beispiel 82 beschrieben, unter Verwendung einer DOLCI Folienstrasse zu einer Folie geblasen. Zusätzlich zu den vorliegenden Verbindungen sind ausgewählte Flammverzögerungsmittel in die Formulierung eingeschlossen. Die Flammverzögerungsmittel sind Tris(3-brom-2,2-bis(brommethyl)propyl)phosphat, Decabromdiphenyloxid, Ethylen-bis(tetrabromphthalimid) oder Ethylen-bis(dibromnorbornandicarboximid).

**[0471]** Wenn sie auf Lichtstabilisierungswirksamkeit, wie in Beispiel 82 beschrieben, getestet werden, zeigen die die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Folien gute Stabilisierung.

Beispiel 89

**[0472]** Formprüfstücke werden durch Spritzgießen von thermoplastischen Olefin-(TPO)-Pellets, die die vorliegenden Verbindungen, Pigmente und andere Coadditive, wie in Beispiel 77 beschrieben, enthalten, hergestellt.

**[0473]** Die Prüfstücke werden mit Ein-Komponenten-Anstrichsystemen gestrichen und auf TPO/Anstrich-Wechselwirkungen getestet. Vor dem Anstreichen werden die Prüfstücke zunächst mit Isopropanol abgewischt und zur Entfernung von jeglichem Staub abgeblasen. Nach fünf Minuten Entspannung werden diese Probenstücke mit dem Haftverstärker, dann der Grundbeschichtung und anschließend gegebenenfalls einem Decklack, beschichtet. Typische Foliendicken von diesen verschiedenen Beschichtungen sind 0,1–0,3 Mil für den Haftverstärker, 0,6–0,8 Mil für den Grundlack und 1,2–1,5 Mil für den Decklack. Nach Anstreichen werden die Prüfstücke in einem Ofen bei 120°C 30 Minuten gehärtet.

**[0474]** Die Proben werden getestet, um die TPO/Anstrich-Wechselwirkungen wie nachstehend zu bewerten: Bei dem anfänglichen Anhaftungstest wird ein durchsichtiges Cellophan-Klebeband verwendet, um es von einer mit 3 mm Kreuzschraffur versehenen Anstrichoberfläche abzuziehen, oder bei dem Feuchtigkeitstest

werden die gestrichenen Plättchen 240 Stunden bei 38°C in einer Atmosphäre mit 98% relativer Feuchtigkeit belichtet. Die Blasenbildung wird durch visuelle Beobachtung gemäß ASTM D 714 bewertet.

**[0475]** Die die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Proben zeigen gute TPO/Anstrich-Wechselwirkungseigenschaften, wie durch die vorstehenden Kriterien bestimmt.

#### Beispiel 90

##### Thermoplastische Elastomere

**[0476]** Harzmaterialien der allgemeinen Klasse, die als thermoplastische Elastomere bekannt sind, Beispiele von diesen schließen Copolymeren von Styrol mit Butadien oder Isopren und/oder Ethylen-Cobutylen, wie SBS, SEBS und SIS, ein, werden mit den vorliegenden Verbindungen trockenvermischt und zu Pellets schmelzvermischt. Typische Formulierungen enthalten die vorliegenden Verbindungen mit Anteilen von 0,05% bis 2,0%, ein Metallstearat, wie Calciumstearat mit 0,05% bis 0,5%, Pigmente von 0% bis 5%, UV-Absorptionsmittel mit Anteilen von 0,05% bis 2,0%, Phosphite mit 0,0% bis 0,1%, phenolische Antioxidans mit 0,0%-1,25%, N, N-Dialkylhydroxylamin mit 0,0%-0,1% und gegebenenfalls andere gehinderte Aminstabilisatoren mit Anteilen von 0,0% bis 2,0%.

**[0477]** Das pelletierte, vollständig formulierte Harz wird dann zu einem Gebrauchsgegenstand verarbeitet, z. B. eine Blas- oder Gießextrusionsfolie, zu einem Formgegenstand spritzgegossen, zu Formgegenständen warmgeformt, zu Draht- und Kabelträger extrudiert oder zu Hohlgegenständen Rotations-geformt.

**[0478]** Die die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Materialien zeigen Stabilität gegen verschlechternde Wirkungen von UV-Licht und thermischem Einfluß.

#### Beispiel 91

**[0479]** Gemäß Beispiel 90 hergestellte Gegenstände, die zusätzlich ausgewählte organische Pigmente sowie die vorliegenden Verbindungen enthalten, zeigen ebenfalls Stabilität gegen die verschlechternden Wirkungen von aktinischem Licht und thermischem Einfluß.

#### Beispiel 92

**[0480]** Gemäß Beispiel 90 hergestellte Gegenstände, die zusätzlich ein gehindertes phenolisches Antioxidans, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Neopentantetrayltetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäureoctadecylester, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5,-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazin, Calcium[bis(monoethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonat], 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat und 1,3,5-Tris(3-hydroxy-4-tert-butyl-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, sowie die vorliegenden Verbindungen enthalten, zeigen ebenfalls Stabilität gegen die verschlechternden Wirkungen von aktinischem Licht und thermischem Einfluß.

#### Beispiel 93

**[0481]** Gemäß Beispiel 90 hergestellte Gegenstände, die zusätzlich einen Organophosphor-Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tris(2,4-di-tert-butyl-phenyl)phosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 2,2',2"-Nitrilo[triethyl-tris-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], Tetrakis-(2,4-di-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythrityldiphosphit, 2,2'-Ethyldienbis(2,4-di-tert-butylphenyl)fluorophosphit und 2-Butyl-2-ethylpropan-1,3-diyl-2,4,6-tri-tert-butylphenylphosphit, sowie die vorliegenden Verbindungen enthalten, zeigen ebenfalls Stabilität gegen die verschlechternden Wirkungen von aktinischem Licht und thermischem Einfluß.

#### Beispiel 94

**[0482]** Gemäß Beispiel 90 hergestellte Gegenstände, die zusätzlich einen Benzofuranon-Stabilisator, der 5,7-Di-tert-butyl-3-(3,4-dimethylphenyl)-2H-benzofuran-2-on darstellt, sowie die vorliegenden Verbindungen enthalten, zeigen ebenfalls Stabilität gegen die verschlechternden Wirkungen von UV-Licht und thermischem Einfluß.

## Beispiel 95

**[0483]** Gemäß Beispiel 90 hergestellte Gegenstände, die zusätzlich einen Dialkylhydroxylamin-Stabilisator, der N,N-Dialkylhydroxylamin, hergestellt durch direkte Oxidation von N,N-di(hydriertem) Talgamin, darstellt, sowie die vorliegenden Verbindungen enthalten, zeigen ebenfalls Stabilität gegen die verschlechternden Wirkungen von aktinischem Licht und thermischem Einfluß.

## Beispiel 96

**[0484]** Gemäß Beispiel 90 hergestellte Gegenstände, die zusätzlich andere gehinderte Amin-Stabilisatoren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, dem Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bemsteinsäure, N,N',N'',N'''-Tetrakis[4,6-bis(butyl-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)amino-s-triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecan, das Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetra-methylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin\*, das Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylenbis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin\*, Octadecansäure-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ester\*, 3-Dodecyl-1-(1-acetyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)pyrrolidin-2,5-dion\*, 1,3,5-Tris{N-cyclohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on-4-yl)ethyl]amino}-s-triazin\*, Poly[methyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy)propyl]siloxan\*, das Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichlor-6-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino)-s-triazin und 2,2'-Ethylen-bis[2,4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino-s-triazin-6-yl]aminotrimethylenamino}\* sowie die vorliegenden Verbindungen enthalten, zeigen ebenfalls Stabilität gegen die verschlechternden Wirkungen von aktinischem Licht und thermischem Einfluß.

\* (nicht erfindungsgemäß)

## Beispiel 97

**[0485]** Gemäß Beispiel 90 hergestellte Gegenstände, die zusätzlich andere N-Kohlenwasserstoffoxy-substituierte, gehinderte Amine, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat, Bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat, Bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat und Octadecansäure-1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ester\* sowie die vorliegenden Verbindungen enthalten, zeigen ebenfalls Stabilität gegen die verschlechternden Wirkungen von aktinischem Licht und thermischem Einfluß.

\* (nicht erfindungsgemäß)

## Beispiel 98

**[0486]** Gemäß Beispiel 90 hergestellte Gegenstände, die zusätzlich ein o-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazol, ein Hydroxyphenylbenzophenon oder ein o-Hydroxyphenyl-s-triazin-UV-Absorptionsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-(2-Hydroxy-3,5-di- $\alpha$ -cumylphenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol, 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylophenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon und 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazin sowie die vorliegenden Verbindungen enthalten, zeigen ebenfalls Stabilität gegen die verschlechternden Wirkungen von UV-Licht und thermischem Einfluß.

## Beispiel 99

**[0487]** Die gehinderten Amin-Teststabilisatoren werden in eine Zwei-Komponenten-Polyester-Urethan-Beschichtung, basierend auf einem kommerziell erhältlichen Polyesterpolyol (DESMOPHEN® 670-80) und kommerziell erhältlichem Isocyanurat (DESMODUR® N-3390), in einer Menge von 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamten Harzfeststoffe, eingearbeitet. Das Beschichtungssystem wird mit 0,015% Dibutylzinndilaurat, bezogen auf die gesamten Harzfeststoffe, katalysiert.

**[0488]** Jede Beschichtungsformulierung wird durch Abziehen auf transparente Glasscheiben, ungefähr 4" × 6" zu einer Foliendicke von etwa 2 Mil (0,002") in dreifacher Ausführung, aufgetragen.

**[0489]** Diese drei Glasplattensätze werden wie nachstehend ersichtlich verarbeitet:

Platte 1 – Einbrennen für 30 Minuten bei 180°F (82°C); Altern bei Raumtemperatur und tägliches Beobachten.

Platte 2 – Luftrocknen lassen (Umgebungshärtung), Altern bei Raumtemperatur und tägliches Beobachten.

Platte 3 – für einen Tag lufttrocknen lassen, Altern in einem 120°F (49°C) Ofen, tägliches Beobachten und fortgesetztes Alter bei 120°F (49°C).

**[0490]** Beginnend mit Zeit null, werden alle Platten auf visuelles Aussehen bewertet, wobei die Entwicklung von jeglicher Trübung (Haze) in der Beschichtung und jeglichem Exsudat auf der Oberfläche der Beschichtung aufgezeichnet wird. Die Ergebnisse von vier Beobachtungstagen werden nachstehend angeführt.

#### Platte 1

Probe*	0	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4	18 Monate
A	cl	cl	cl	cl	cl	klar
B	sl h	trüb	trüb	trüb	trüb	trüb
C	cl	cl	cl	cl	cl	klar

#### Platte 2

Probe*	0	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4	18 Monate
A	cl	cl	cl	cl	cl	klar
B	sl h	trüb	trüb	trüb	trüb	trüb
C	cl	cl	cl	cl	cl	klar

#### Platte 3

Probe*	0	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4	18 Monate
A	cl	cl	cl	cl	cl	klar
B	sl h	trüb	trüb	trüb	trüb	trüb
C	cl	cl	cl	cl	cl	klar

cl = klar, slh = etwas trüb

\* A ist unstabilisiert.

B enthält 2 Gewichts-% Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat (TINUVIN® 123).

C enthält 2 Gewichts-% Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]sebacat, Verbindung von Beispiel 2.

**[0491]** Diese Daten zeigen, daß die vorliegende Verbindung mit einer Hydroxyeinheit, die an der Gruppe, welche an der 1-Stellung des gehinderten Amins gebunden ist, vorliegt, ausgezeichnete Löslichkeit und Verträglichkeit für die Polyester-Urethan-Beschichtung bereitstellt, die mit der Verbindung des nächsten Standes der Technik, bei der die Hydroxyeinheit nicht vorliegt, nicht erreicht werden kann.

**[0492]** Erfahrungen lehren, daß, wenn die vorliegenden Verbindungen in diesem bestimmten Klarlack löslich und verträglich sind, sie auch mit anderen Harzsystemen verträglich und darin löslich sein werden.

#### Beispiel 100

**[0493]** Ungefähr 50 ml der gleichen stabilisierten, formulierten Zwei-Komponenten-Klarlacke, die in Beispiel 99 beschrieben werden, werden in einem verschlossenen 4-Unzen(ounce)-Gefäß gelieren lassen. Die verfestigten Lacke werden nach der Verfestigung visuell auf Klarheit beobachtet. Die Entwicklung von Opazität oder Trübung ist ein Hinweis auf die Unverträglichkeit zwischen dem gehinderten Aminstabilisator und dem formulierten Lack.

## Verfestigter Lack in dem Gefäß

Probe*	0	Tag 1	Tag 2	18 Monate
A	klar	klar	klar	klar
B	klar	trüb	trüb	trüb
C	klar	klar	klar	klar

\* A ist unstabilisiert.

B enthält 2 Gewichts-% Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat (TINU-VIN® 123).

C enthält 2 Gewichts-% Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]sebacat, Verbindung von Beispiel 2.

**[0494]** Diese Daten zeigen, daß die vorliegende Verbindung mit einer Hydroxyeinheit, die an der Gruppe, welche an der 1-Stellung des gehinderten Amins gebunden ist, vorliegt, ausgezeichnete Löslichkeit und Verträglichkeit für die Polyester-Urethan-Beschichtung bereitstellt, die mit der Verbindung des letzten Standes der Technik, bei der die Hydroxyeinheit nicht vorliegt, nicht erreicht werden kann.

## Beispiel 101



**[0495]** Die Titelverbindung wird durch die Reaktion der in Beispiel 16A hergestellten Verbindung mit einem Äquivalent oder mehr Sebacinsäuredimethylester und einer katalytischen Menge an Lithiumamid in Xylool hergestellt.

## Beispiel 102



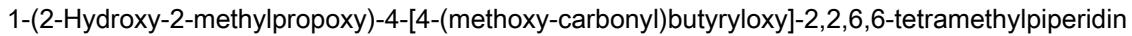
**[0496]** Die Titelverbindung wird durch das Verfahren von Beispiel 101, worin Sebacinsäuredimethylester durch eine äquivalente Menge Adipinsäuredimethylester ersetzt wird, hergestellt.

## Beispiel 103



**[0497]** Die Titelverbindung wird durch das Verfahren von Beispiel 101, worin Sebacinsäuredimethylester durch eine äquivalente Menge Bernsteinsäuredimethylester ersetzt wird, hergestellt.

## Beispiel 104



**[0498]** Die Titelverbindung wird durch das Verfahren von Beispiel 101, worin Sebacinsäuredimethylester durch eine äquivalente Menge Glutarsäuredimethylester ersetzt wird, hergestellt.

## Beispiel 104A

Gemisch von 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-(5-methoxy-carbonyl)  
pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 1-(2-Hydroxy-2-  
methylpropoxy)-4-(4-methoxy-carbonyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0499]** Beispiel 101 wird mit einer äquivalenten Menge DBE-2 zweibasigem Ester (DuPont®) anstelle von Sebacinsäuredimethylester wiederholt.

## Beispiel 104B

Gemisch von 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-methoxy-carbonyl]pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-(4-methoxy-carbonyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

**[0500]** Beispiel 101 wird mit einer äquivalenten Menge DBE-3 zweibasigem Ester (DuPont®) anstelle von Sebacinsäuredimethylester wiederholt.

## Beispiel 105 (nicht erfindungsgemäß)

Kondensationsprodukt von 4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Hexamethylendiisocyanat und beendet mit Methoxy

**[0501]** Die Titelverbindung wird aus der Reaktion von ungefähr äquimolaren Mengen der in Beispiel 16A hergestellten Verbindung mit Hexamethylendiisocyanat, gefolgt von der Reaktion mit überschüssigem Methanol, hergestellt.

## Beispiel 106 (nicht erfindungsgemäß)

Kondensationsprodukt von 4-Hydroxy-1-(2-hydroxyethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Hexamethylendiisocyanat und beendet mit Methoxy

**[0502]** Die Titelverbindung wird aus der Reaktion von ungefähr äquimolaren Mengen der in Beispiel 70 hergestellten Verbindung mit Hexamethylendiisocyanat, gefolgt von Reaktion mit überschüssigem Methanol, hergestellt.

## Beispiel 107 (nicht erfindungsgemäß)

Kondensationsprodukt von 4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-1-phenethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Hexamethylendiisocyanat und beendet mit Methoxy

**[0503]** Die Titelverbindung wird aus der Reaktion von ungefähr äquimolaren Mengen der in Beispiel 74 hergestellten Verbindung mit Hexamethylendiisocyanat, gefolgt von Reaktion mit überschüssigem Methanol, hergestellt.

## Beispiel 108

## Stabilisierung von einem Zwei-Komponenten-Acryl-Urethan-Klarlack

**[0504]** Die gehinderten Amin-Prüfstabilisatoren werden in einen wie in Beispiel 99 beschriebenen Zwei-Komponenten-Acryl-Urethan-Lack eingearbeitet. Das System wird mit 0,02 Gewichtsprozent Dibutylzinnldaurat, bezogen auf die gesamten Harzfeststoffe, katalysiert. Die Stabilisatoren werden bei dem geeigneten Niveau zu dem Acrylpolyol-Anteil des Zwei-Komponenten-Lacks gegeben, der anschließend mit der Isocyanatkomponente unmittelbar vor dem Auftragen vereinigt wird.

**[0505]** Stahlbleche 3" × 4", grundiert mit einem Elektro-Grundierlack, werden anschließend mit einem hellblauen Metallic-Grundlack, dann mit dem stabilisierten Decklack, beschichtet. Der Grundlack wird zu einer Dicke von 1,0 Mil (25 µm) Trockenfilmdicke aufgetragen und der stabilisierte Decklack wird anschließend zu einer Dicke von 2,0 Mil (50 µm) Trockenfilmdicke aufgetragen. Die Beschichtung wird luftgetrocknet und zwei Wochen gealtert. Die Bleche werden dann einem Xenonbogen-Weather-O-Meter unter den nachstehenden Bedingungen ausgesetzt:

Kurvenschibe 180 Zyklus: 40 Minuten nur Licht, 20 Minuten Licht und Sprühen von vorne, 60 Minuten nur Licht, 60 Minuten Dunkelheit und Kondensatsprühen von hinten.

Die Lampenfilter sind: Quarz innen/Borsilikat S außen.

Beleuchtungsstärke: 0,45 W pro Quadratmeter.

**[0506]** 20° Glanz wird vor dem Belichten und in 500 Stunden-Intervallen während des Belichtens gemessen. Höhere Glanzhaltung ist erwünscht.

Probe*	Prozent 20° Glanzhaltung		
	4500 Stunden	8500 Stunden	12000 Stunden
A	17	-	-
B	60	22	-
C	47	17	-
D	34	22	-
E	41	23	-
F	75	45	28
G	77	45	27

\*A ist unstabilisiert.

B enthält 1 Gewichts-% Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat (TINU-VIN® 123).

C enthält 0,9 Gewichts-% Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]sebacat, Verbindung von Beispiel 2.

D enthält 1,04 Gewichts-% 2,4-Bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N-butylamino]-6-(2-hydroxyethylamino)-s-triazin.

E enthält 1,01 Gewichts-% der Verbindung von Beispiel 12.

F enthält 2 Gewichts-% Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat (TINU-VIN® 123).

G enthält 1,8 Gewichts-% Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]sebacat, Verbindung von Beispiel 2.

**[0507]** Diese Daten zeigen, daß die vorliegenden Hydroxy-substituierten Verbindungen zu NOR-Verbindungen mit äquivalenten molaren Konzentrationen vergleichbare 20°-Glanzhaltungswerte ergeben.

#### Beispiel 109

##### Stabilisierung eines Zwei-Komponenten-Klarlacks auf Acryl-Urethan-Basis

**[0508]** Ein wie in Beispiel 108 hergestellter Klarlack wird durch Schleuderbeschichten auf 1" Silicium-Scheiben zu einer Trockenfilmdicke von etwa 25 µm aufgetragen. Die anfängliche optische Filmdicke jeder Scheibe wird unter Verwendung eines Zeiss-Interferometers gemessen. Die Scheiben werden dann mit einem Xenonbogen-Weather-O-Meter unter den nachstehenden Bedingungen belichtet:

Kurvenscheibe 180 Zyklus: 40 Minuten nur Licht; 20 Minuten Licht und Sprühen von vorne; 60 Minuten nur Licht; 60 Minuten Dunkelheit und Sprühen mit Kondensat von hinten.

Die Lampenfilter sind: Quarz innen/Quarz außen.

Beleuchtungsstärke: 0,55 W pro Quadratmeter.

**[0509]** Die optische Filmdicke wird erneut alle 250 Stunden gemessen und der Verlust an Film wird für jede Formulierung bestimmt. Der durch die Bewitterung hervorgerufene Filmverlust nach 3972 und 5561 Stunden wird in der nachstehenden Tabelle aufgeführt. Ein geringerer Wert für den Filmverlust ist erwünscht.

Probe*	Film-Verlust (in Mikrometern)	
	3972 Stunden	5561 Stunden
A	23,3	Vollständige Erosion
B	6,9	16,3
C	6,7	17,8
D	6,3	14,3
E	5,9	12,4
F	6,5	16,1
G	6,6	16,7

\*A ist nicht stabilisiert.

B enthält 1 Gewichts-% Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat (TINU-VIN® 123).

C enthält 0,9 Gewichts-% Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]sebacat, Verbindung von Beispiel 2.

D enthält 1,04 Gewichts-% 2,4-Bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N-butylamino]-6-(2-hydroxyethylamino)-s-triazin.

E enthält 1,01 Gewichts-% der Verbindung von Beispiel 12.

F enthält 0,78 Gewichts-% 1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin.

G enthält 0,56 Gewichts-% 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin. Verbindung von Beispiel 16A (nicht erfindungsgemäß)

**[0510]** Diese Daten zeigen, daß die vorliegenden Hydroxy-substituierten Verbindungen wie die nächsten NOR-Verbindungen bei äquivalenten Mol-Konzentrationen vergleichbare Erosionsfestigkeit liefern.

#### Beispiel 110

##### Beschichtungen über Kunststoffsubstraten

**[0511]** Eine Hauptanwendung für nichtbasische gehinderte Amine ist der Schutz von KFZ-Decklack, aufgetragen auf Kunststoffsubstraten. Viele nicht reaktionsfähige Lichtstabilisatoren niederen Molekulargewichts wandern während des Trocknens und Härtens in das Kunststoffsubstrat. In der Folge kann ein wesentlicher Teil des Lichtstabilisators aus dem Decklack in das Substrat verlorengehen und folglich zum Schutz des Decklacks unwirksam sein.

**[0512]** Das Ausmaß der Wanderung von gehinderten Amin-Stabilisatoren während der Anwendung und Härtung der Beschichtung wird durch Vergleich der Konzentration an gehindertem Amin in dem über ein Kunststoffsubstrat aufgetragenen gehärteten Klarlack gegen denselben Klarlack, aufgetragen auf ein nicht permeationsfähiges Substrat, wie Glas oder Stahl, bestimmt.

**[0513]** Zu prüfende gehinderte Amin-Stabilisatoren werden in eine biegsame wärmehärtbare Acryl/Melamin-Klarlackbeschichtung, die zur Verwendung auf Kunststoffsubstraten für ein Kraftfahrzeug geeignet ist, eingearbeitet. Das gehinderte Amin wird in einer Menge von 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamten Harzfeststoffe, eingearbeitet.

**[0514]** Jede Beschichtungsformulierung wird mit einer automatischen Sprühvorrichtung auf ein RIM-Substrat (Reacting Injection Molded) und TPO (thermoplastic Polyolefin) von KFZ-Qualität aufgetragen. Beide Substrate liegen in Form von 4" x 12"-Plättchen vor. Jede Beschichtung wird aufgetragen, um eine Trockenfilmdicke von etwa 2,0 Mil (50 µm) zu erreichen. Die Beschichtungen werden durch Einbrennen bei 250°F (121°C) für 20 Minuten gehärtet.

**[0515]** Dreifachproben von jeder gehärteten Beschichtungsformulierung werden von dem Substrat entfernt und zu einem feinen Pulver gefriervermahlen. Eine bekannte Menge von jeder Probe wird über Nacht unter Rückfluß in Toluol extrahiert. Das vorliegende gehinderte Amin wird quantitativ durch Verdünnen eines bekannten Volumens analysiert und durch HPLC- oder SFC-Chromatographie analysiert. Kalibrierkurven für jede Test-Stabilisatorverbindung werden aufgestellt. Der Anteil an gehindertem Amin von jeder extrahierten Beschichtung wird durch dieses Verfahren bestimmt.

**[0516]** Werden die vorliegenden gehinderten Aminverbindungen, die am N-Atom mit einer -O-E-OH-Einheit substituiert sind, mit den entsprechenden -NOR-Verbindungen ohne Hydroxyleinheit verglichen, zeigt ein höherer Prozentsatz an Wiedergewinnung der vorliegenden gehinderten Aminverbindung aus dem Klarlack oder einem Kunststoffsubstrat an, daß viel weniger des vorliegenden gehinderten Aminstabilisators in das Kunststoffsubstrat wandert und somit eine bessere Stabilisierung des klaren Decklacks über solchen Kunststoffsubstraten gestattet.

#### Beispiel 111

##### Stabilisierung von Wasser-getragenem Holzlack

**[0517]** Wasser-getragene Beschichtungen umfassen eine wesentliche und steigende Menge an Beschichtung bei der Verwendung für eine Vielzahl von Anwendungen, einschließlich Kraftfahrzeug-Grundlacken, industriellen Lacken und handelsüblichen Beschichtungen. Diese Beschichtungen können pigmentiert oder transparent sein. Die Trends gehen auch zu Formulierungen mit höheren Feststoffanteilen, die im allgemeinen von

Lichtstabilisatoren abhängen, um die Eigenschaften nach äußerer Belichtung beizubehalten und sie gehen zu geringeren Mengen an Colösungsmitteln. Dies erfordert eine höhere Löslichkeit der Stabilisatoren in solchen Colösungsmitteln (hauptsächlich Wasser) oder eine tatsächliche Löslichkeit in Wasser.

**[0518]** Die Test-Stabilisatoren werden in eine Wasser-getragene Dispersion durch vorangehendes Auflösen in einem Colösungsmittelgemisch eingearbeitet. Die Wassergetragene Dispersion ist ein handelsübliches Acryl/Urethan-Hybridharz. Das Colösungsmittelgemisch ist ein 1:1-Gemisch von TEXANOL® (2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Texaco) und ARCOSOLVE® TPM (Tripropylenglycolmethylether, AtlanticRichfield).

**[0519]** 0,45 Gramm des Test-Stabilisators werden vorher in 10 g des Colösungsmittelgemisches gelöst, das dann in die nachstehende Zusammensetzung eingearbeitet wird:

	Gew.-Teile
FLEXTHANE® 630 (Air Products)	100,0
Foammaster VF	0,1
Wasser	10,0
TEXANOUARCOSOLVE/gehindertes Amin	10,5
UV-Absorptionsmittel (TINUVIN® 1130, Ciba)	1,2
BYK 346	0,5
MICHEMLUBE® 162	2,0

**[0520]** Jede Beschichtung wird mit einem Pinsel auf Bereiche mit Abmessungen von 6" x 6" auf Zedern- und Kiefernholzbretter aufgetragen. Das Gewicht von jeder aufgetragenen Beschichtung wird durch Auswiegen der Beschichtung und Auftragen vor und nach der Anwendung eingestellt und durch Gewährleisten, daß dasselbe Gewicht der Beschichtung auf jeden Bereich aufgetragen wird.

**[0521]** Die beschichteten Brettbereiche werden bei Umgebungstemperatur zwei Wochen trocknen lassen, dann hinsichtlich des Erscheinungsbildes, Glanz und Hunter L\*-, a\*- und b\*-Farbe bewertet. Die Abschnitte werden auf Gestellen mit einem Winkel von 45° in South Florida sechs Monate belichtet, bevor sie zurückkehren und hinsichtlich Aussehen, Glanz, Farbänderung und beliebiger anderer Kennzeichen von Abbau oder Delaminierung bewertet werden.

**[0522]** Die vorliegenden gehinderten Aminverbindungen, die am N-Atom mit einer -O-E-OH-Einheit substituiert sind, liefern eine bessere Stabilisierungswirkung hinsichtlich des Aussehens, der Glanzhaltung, der Beständigkeit gegen Farbänderung und gegen Delaminierung als die entsprechenden -NOR-Verbindungen, denen eine Hydroxyleinheit fehlt.

### Beispiel 112

#### Stabilisierung von pigmentierten Kraftfahrzeug-OEM-Grundlacken

**[0523]** Ein mit einem Gemisch von Pigment Red 177 und Glimmer pigmentierter Grundlack wird mit 1 Gewichtsprozent eines gehinderten Amin-Stabilisators, basierend auf der Gesamtheit an Feststoffen in der Grundbeschichtung (Pigment plus Harz), stabilisiert. Die Grundbeschichtung wird durch Sprühen bei einer Trockenfilmdicke von 1 Mil (25 Mikrometer) auf grundierte 4" x 12" Stahlbleche aufgetragen, dann mit einem handelsüblichen Kraftfahrzeug-Klarlack mit hohen Feststoffanteilen Deckschicht-lackiert. Die beschichteten Platten werden in einem Ofen bei 250°F (121°C) 30 Minuten gehärtet. Die Platten werden dann in einem Xenonbogen-Weather-O-Meter unter nachstehenden Bedingungen belichtet:

Kurvenscheibe 180 Zyklus: 40 Minuten nur Licht; 20 Minuten Licht und Sprühen von vorne; 60 Minuten nur Licht; 60 Minuten Dunkelheit und Sprühen mit Kondensat von hinten.

Die Lampenfilter sind: Quarz innen/Borsilikat S außen.

Beleuchtungsstärke: 0,55 W pro Quadratmeter.

**[0524]** 20° Glanz, Distinction-of-Image, Hunter Farb-Raum-Werte (L\*, a\*, b\* und ΔE) werden vor der Belichtung und nach 3000 Stunden Belichtung gemessen.

**[0525]** Die vorliegenden gehinderten Aminverbindungen, die am N-Atom mit einer -O-E-OH-Einheit substituiert sind, liefern bessere Stabilisierungswirkung für die Platten hinsichtlich der Distinction-of-Image, Glanzhaltung und Beständigkeit gegen Farbänderung als die entsprechenden -NOR-Verbindungen, die keine Hydroxyeinheit aufweisen.

### Beispiel 113

#### ABS-Form-Anwendungen

**[0526]** Die thermoplastischen Materialien, die aus Gemischen von den Copolymeren, abgeleitet von der Copolymerisation von Styrolmonomer mit Acrylnitril und der Copolymerisation von Styrolmonomer mit Butadien, im allgemeinen ABS genannt, werden mit den vorliegenden Verbindungen trockenvermischt und zu Pellets schmelzvermischt. Typische Formulierungen enthalten die vorliegenden Verbindungen in Mengen von 0,05% bis 2,0%, ein Metallstearat, wie Calciumstearat, von 0,05% bis 0,5%, Pigmente von 0% bis 5%, UV-Absorptionsmittel in Mengen von 0,05% bis 2,0%, Phosphite bei 0,0%–0,1%, Phenol-Antioxidantien bei 0,0%–1,25%, N, N-Dialkylhydroxylamin bei 0,0%–0,1% und gegebenenfalls anderen gehinderten Amin-Stabilisatoren in Mengen von 0,0% bis 2,0%.

**[0527]** Das pelletierte, vollständig formulierte Harz wird dann zu einem geeigneten Gegenstand, wie durch Extrusion zu einer dicken Folie, dünnen Folie, Profilzeug und Röhren, verarbeitet, zu Flaschen geformt, zu einem Formgegenstand spritzgegossen, zu Formgegenständen warmverformt oder zu Hohlgegenständen rotationsgeformt.

**[0528]** Die die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Materialien zeigen eine Stabilität gegen schädliche Wirkungen vor UV-Licht und Wärmeeinfluß.

### Beispiel 114

#### pK<sub>a</sub>-Werte

**[0529]** Zur Bestimmung der pK<sub>a</sub>-Werte von wasserunlöslichen Materialien werden organische Referenzen mit bekannten pK<sub>a</sub>-Werten in Wasser nichtwäßrig titriert. Eine Kurve des halben Neutralisationspotentials (HNP) gegen den bekannten pK<sub>a</sub>-Wert des Referenzmaterials wird aufgestellt. Das HNP des Testmaterials wird ermittelt und extrapoliert, um den geeigneten pK<sub>a</sub>-Wert des Testmaterials herauszufinden. Solche organischen Referenzmaterialien schließen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin; 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; 1-Hydroxyethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; Triacetonamin und N-Methylanilin ein.

**[0530]** Die Referenzmaterialien, die strukturmäßig mindestens annähernd zu den vorliegenden Testmaterialien in Beziehung stehen und die sowohl in Wasser als auch 1:1 Acetonitril:Chloroform löslich sind, werden zur Erstellung einer Kalibrierkurve bei dem nichtwäßrigen Titrationssystem (1:1 Acetonitril:Chloroform-Lösungsmittel und 0,1N Perchlorsäure/Dioxan-Titrationssmittel) verwendet. Etwa 0,5 Milliäquivalente Testmaterial werden in einen Titrationskolben eingewogen. Dreißig ml Acetonitril werden zugegeben, um die Probe aufzulösen. Vor der Titration werden 30 ml Chloroform zugegeben. Die Titration wird ausgeführt und das HNP wird ermittelt. Der Elektrolyt für die Referenzelektrode ist 2-(Aminomethyl)pyridin. Die Elektrode wird in dem Lösungsmittelsystem zwei Stunden nach Füllen mit dem Elektrolyt belassen, um ein Gleichgewicht zu erreichen. Alle Proben werden doppelt bestimmt. Die pK<sub>a</sub>-Werte sind in der nachstehenden Tabelle angeführt.

Probe*	HNP (mV)	Berechnet pK <sub>a</sub>
I	523	3,9
II	436	4,9
III	513	3,8
IV	-	4,6
V	-	3,8
VI	-	4,8

\*I ist die Verbindung von Beispiel 73.

II ist 1-Cyclohexyloxy-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (nicht erfindungsgemäß)

III ist die Verbindung von Beispiel 2.

IV ist Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat.

V ist die Verbindung von Beispiel 50 (nicht erfindungsgemäß)

VI ist das Reaktionsprodukt von 2,4-Bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)butylamino]-6-chlor-s-triazin mit N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin (nicht erfindungsgemäß)

**[0531]** Wie von jedem der vorstehend genannten Paare verwandter Verbindungen ersichtlich, bei denen die einzelnen Verbindungen von den anderen sich nur dadurch unterscheiden, daß die 1-Stellung des Piperidinrings mit einer -O-R-Gruppe oder mit einer -O-E-OH-Gruppe substituiert ist, weisen die vorliegenden -O-E-OH-Verbindungen einen wesentlich geringeren  $pK_a$  Wert auf, was bedeutet, daß die vorliegenden Verbindungen sich durch konsistent geringere Basizität als die bekannten N-OR-Verbindungen auszeichnen.

**[0532]** Die Begutachtung der sich in Beispiel 77 ergebenden Ergebnisse zeigt, daß diese geringere Basizität und die geringeren  $pK_a$  Werte zu einer ausgezeichneten Leistung für die vorliegenden Verbindungen führen können, verglichen mit den eng verwandten bekannten N-OR-Verbindungen, bei der Verhinderung von Anstrichverlust auf anstrichfähigen thermoplastischen Polyolefinen (TPO).

#### Beispiel 115

##### Rammverzögerung

**[0533]** Polypropylen mit Faserqualität wird mit den Testadditiven trockenvermischt und dann bei 234°C (450°F) zu Pellets schmelzvermischt. Alle Formulierungen enthalten zusätzlich ein Schmelzverarbeitungs-Stabilisatorsystem. Das pelletierte, vollständig formulierte Harz wird dann bei 246°C (475°F) unter Verwendung eines Labor-Faserextruders von Hills zu Fasern versponnen. Der Spinnstrang von 41 Filamenten wird bei einem Verhältnis von 1:3,2 zu einem fertigen Denier von 615/41 verstreckt.

**[0534]** Die Fasern werden dann auf einer Lawson-Hemphill Analysis Knitter-(Wirk)-Vorrichtung zu Socken gewirkt. Zehn Wiederholungen von jeder Probe wurden unter einem NFPA701-1996 Vertikal-Brennverfahren geprüft. Die Zeit in Sekunden, in der die gewirkte Socke verlöscht, nachdem die schädigende Flamme entfernt wurde, wird als "After Flame" mitgeteilt. Die Wirksamkeit des flammverzögernden Mittels zeigt sich, wenn geringe "After Flame"-Zeiten in bezug auf eine Blindprobe, die kein Flammverzögerungsmittel enthält, beobachtet werden. Die Brennzeit der Tropfen aus dem Material und der Gewichtsverlust werden ebenfalls aufgezeichnet. Die Daten zeigen, daß die vorliegenden NOR HALS als Flammverzögerungsmittel wirken.

Additiv	After flame (s)	brennende Tropfen (s)	Gewichtsverlust (%)
BLIND, kein Flammverzögerungsmittel	32	>50	63
Verbindung von Beispiel 73, 1,0%	0,5	12,5	36

#### Beispiel 116

##### Flammverzögerung von dicken Polypropylen-Abschnitten

**[0535]** Polypropylen mit Formqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und dann zu Pellets schmelzvermischt. Zusätzlich zu der vorliegenden Verbindung werden halogenierte Flammverzögerungsmittel in der Formulierung eingesetzt. Typische Formulierungen enthalten die vorliegende Verbindung und ein Flammverzögerungsmittel, beispielsweise: Tris(3-brom-2,2-bis(brommethyl)propyl)phosphat (FMC PB370); Bis(2,3-dibrompropylether) von Bisphenol A (PE68); Decabromdiphenyloxid (DBDPO); Ethylen-bis-tetrabromphthalimid (SATEX BT-93); Ethylen-bis-dibromnorbornandicarboximid (SATEX BN-451). Andere Formulierungen können zusätzlich zu den bromierten Flammverzögerungsmitteln  $Sb_2O_3$  enthalten. Andere Formulierungen können Flammverzögerungsmittel auf Phosphorbasis enthalten, wie Ethylenimidiphosphat (EDAP). Das pelletierte, vollständig formulierte Harz wird dann unter Verwendung eines Wabash Compression Molder zu Testprüfstücken geformt.

**[0536]** Die Testplättchen werden unter UL-94 Vertical-Bum-Bedingungen geprüft. Ein Minimum von drei Wiederholungen wird geprüft. Die mittlere Zeit in Sekunden zum Verlöschen der Testprobe, nachdem eine erste und eine zweite schädigende Flamme entfernt wird, wird mitgeteilt. Der Wirkungsgrad als Flammverzöge-

rungsmittel zeigt sich, wenn geringe Flame-Zeiten beobachtet werden. Die vorliegenden Verbindungen erhöhen die Flammverzögerung eines einzeln geprüften, halogenierten Flammverzögerungsmittels oder Phosphat-Flammverzögerungsmittels.

#### Beispiel 117

##### Flammverzögerung in dicken TPO-Abschnitten

**[0537]** Geformte Prüfstücke wurden durch Spritzformen von thermoplastischen Olefin-(TPO) zu den die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Pellets hergestellt. Die TPO-Formulierungen können auch Pigmente, ein phenolisches Antioxidans, Phosphit oder Hydroxylamin, ein Metallstearat, Ultravioletlicht-Absorptionsmittel (UVA) oder einen gehinderten Amin-Stabilisator (HALS) oder ein Gemisch von UV-Absorptionsmitteln und gehinderten Amin-Stabilisatoren enthalten.

**[0538]** Zusätzlich zu der vorliegenden Verbindung sind halogenierte Flammverzögerungsmittel in der Formulierung enthalten. Typische Formulierungen enthalten die vorliegende Verbindung und ein Flammverzögerungsmittel, wie: Tris(3-brom-2,2-bis(brommethyl)propyl)phosphat (FMC PB370); Bis(2,3-dibrompropylether) von Bisphenol A (PE68); Decabromdiphenyloxid (DBDPO); Ethylen-bis-tetrabromphthalimid (SATEX BT-93) ; Ethylen-bis-dibromnorbornanicarboximid (SATEX BN-451). Andere Formulierungen können zusätzlich zu den bromierten Flammverzögerungsmitteln  $Sb_2O_3$  enthalten. Andere Formulierungen können Flammverzögerungsmittel auf Phosphorbasis enthalten, wie Ethylendiamindiphosphat (EDAP).

**[0539]** Testplättchen werden unter UL-94 Vertical-Burn-Bedingungen geprüft. Ein Minimum von drei Wiederholungen wird geprüft. Die mittlere Zeit in Sekunden zum Verlöschen der Testprobe, nachdem eine erste und eine zweite schädigende Flamme entfernt wird, wird mitgeteilt. Die vorliegenden Verbindungen erhöhen das Flammverzögerungsvermögen eines einzeln geprüften, halogenierten Flammverzögerungsmittels. oder Phosphat-Flammverzögerungsmittels.

#### Beispiel 118

##### Lichtstabilität bei flammverzögernden ABS Formanwendungen

**[0540]** ABS mit Formqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und dann zu Pellets schmelzvermischt. Zusätzlich zu den vorliegenden Verbindungen werden auch ausgewählte Flammverzögerungsmittel eingesetzt. Die Flammverzögerungsmittel sind Tris[3-brom-2,2-bis(brommethyl)propyl]phosphat, Decabromdiphenyloxid, Ethylen-bis(tetrabromphthalimid) und Ethylenbis(dibromnorbornanicarboximid). Das pelletierte, vollständig formulierte Harz wird dann unter Verwendung einer Spritzgießvorrichtung im Labormaßstab BOY 50M zu Testprüfstücken spritzgegossen. Andere Formulierungen können zusätzlich zu den bromierten Flammverzögerungsmitteln Antimontrioxid ( $Sb_2O_3$ ) enthalten. Eine weitere Formulierung kann Flammverzögerungsmittel auf Phosphorbasis enthalten, wie Ethylendiamindiphosphat (EDAP).

**[0541]** Testplättchen werden auf einem Metallrahmen befestigt und in einen Xenonbogen-Weather-O-Meter Atlas Ci65 mit wechselnden Licht/dunkel-Zyklen und Wasserbesprühung gemäß dem Prüfverfahren ASTM G26 belichtet. Prüfstücke wurden in Zeitintervallen hinsichtlich der Änderung in den Zugeigenschaften und hinsichtlich der Änderung in der Farbe geprüft. Je länger dies für den Verlust der Eigenschaften in Anspruch nimmt und je weniger sich die Farbe, gemessen durch  $\Delta E$  ändert, desto wirksamer ist das Stabilisatorsystem.

**[0542]** Die die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Testproben zeigen gute Beibehaltung der Zugeigenschaften und minimale Farbänderung während der beschleunigten Bewitterung.

#### Beispiel 119

##### Lichtstabilität bei flammverzögernden HIPS Formanwendungen

**[0543]** Schlagzähes Polystyrol mit Formqualität wird mit Testadditiven trockenvermischt und dann zu Pellets schmelzvermischt. Zusätzlich zu den vorliegenden Verbindungen werden auch ausgewählte Flammverzögerungsmittel eingesetzt. Die Flammverzögerungsmittel sind Tris[3-brom-2,2-bis(brommethyl)propyl]phosphat, Decabromdiphenyloxid, Ethylen-bis(tetrabromphthalimid) und Ethylenbis(dibromnorbornanicarboximid). Das pelletierte, vollständig formulierte Harz wird dann unter Verwendung einer Spritzgießvorrichtung im Labormaßstab BOY 50M zu Testprüfstücken spritzgegossen. Andere Formulierungen können zusätzlich zu den bromier-

ten Flammverzögerungsmitteln Antimontrioxid ( $Sb_2O_3$ ) enthalten. Eine weitere Formulierung kann Flammverzögerungsmittel auf Phosphorbasis enthalten, wie Ethylendiamindiphosphat (EDAP).

**[0544]** Testplättchen werden auf einem Metallrahmen befestigt und in einen Xenonbogen-Weather-O-Meter Atlas Ci65 mit wechselnden Licht/dunkel-Zyklen und Wasserbesprühung gemäß dem Prüfverfahren ASTM G26 belichtet. Prüfstücke wurden in Zeitintervallen hinsichtlich der Änderung in den Zugeigenschaften und hinsichtlich der Änderung in der Farbe geprüft. Je länger dies für den Verlust der Eigenschaften in Anspruch nimmt und je weniger sich die Farbe, gemessen durch  $\Delta E$ , ändert, desto wirksamer ist das Stabilisatorsystem.

**[0545]** Die die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Testproben zeigen gute Beibehaltung der Zugeigenschaften und minimale Farbänderung während der beschleunigten Bewitterung.

#### Beispiel 120

Stabilisierung von Säure-katalysiertem, Wärme-härtbarem Acryl-Emaillelack mit hohem Feststoffanteil

**[0546]** Ein Wärme-härtbares Acryl-Emaillelack mit hohem Feststoffanteil (50 Gewichtsprozent), katalysiert mit 0,8 Gewichtsprozent Dodecylbenzolsulfonsäure, auf der Basis des filmbildenden Harzes, wird durch Zugabe verschiedener vorliegender Verbindungen stabilisiert. Die Wärme-härtende Acrylharz-Emaille-Formulierung mit hohem Feststoffanteil (Acryloid AT 400 von Rohm und Haas) basiert auf Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, Styrol, Butylacrylat und Butylmethacrylat und einem Melaminharter.

**[0547]** Stahlblechstücke 4" × 12" (9,16 cm × 30,48 cm), beschichtet mit einer Grundierung auf der Basis von Polyester/Epoxydharz, werden dann mit einer  $TiO_2$ -pigmentierten Grundbeschichtung auf der Basis eines Bindemittels mit 70% Monomeren, wie Hydroxyethylacrylat, Styrol, Acrylnitril, Butylacrylat und Acrylsäure, mit 30% Melaminharz und einem sauren Katalysator und schließlich mit einem Emailleklarlack beschichtet. Die Grundbeschichtung wird in einer Dicke von etwa 0,8 Mil (0,0203 mm) auf das Blech aufgesprührt und drei Minuten luftgetrocknet. Der Emailleklarlack wird dann in einer Dicke von etwa 2,0 Mil auf das Blech gesprührt. Nach 15 Minuten Lufttrocknen werden die beschichteten Bleche 30 Minuten bei 121°C eingearbeitet.

**[0548]** Die geprüften Stabilisatoren werden zu dem Wärme-härtbaren Acrylharz-Emaillelack in einer Konzentration von 1 Gewichtsprozent zugegeben, bevor der Emaillelack auf die Grundbeschichtung aufgetragen wird.

**[0549]** Die beschichteten Bleche werden nach Lagerung für drei Wochen in einem klimatisierten Raum (23°C/50% Luftfeuchtigkeit) 2000 Stunden gemäß SAE J1920 in einem Xenonbogen-Weather-O-Meter bewittert. In dieser Vorrichtung werden die Proben in wiederholten Zyklen von 180 Minuten bewittert. Die Wirksamkeit der Stabilisierung wird durch die 20° Glanzhaltung nach der Bewitterung gemessen.

**[0550]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Bleche zeigten gute 20° Glanzhaltung nach Bewitterung unter extremen Wetterbedingungen.

#### Beispiel 121

**[0551]** Die in Beispiel 120 hergestellten Proben werden ebenfalls auf der Basis der Knoop-Härte (ASTM D-1474-68) auf eingearbeitete und zu stark eingearbeitete Proben, auf Distinction-of-Image (DOI), auf Hunter Associates Apparatus, auf 20° Glanz (ASTM D-523-80) und auf Rißbildung durch visuelle Beobachtung bewertet.

**[0552]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Proben zeigen ein Profil größerer 20° Glanzhaltung und DOI und eine längere Abwesenheit stärkerer Rißbildung nach der Belichtung.

#### Beispiel 122

**[0553]** Der Wärme-härtbare Acryl-Emaillelack von Beispiel 120 wird so formuliert, daß es 3 Gewichtsprozent eines Benzotriazol-UV-Absorptionsmittels und 1,5 Gewichtsprozent der vorliegenden gehinderten Amin-Testverbindung enthält. Der Emaillelack wird über einen weißen Grundanstrich oder über einen Silbermetallic-Grundlack aufgetragen. Einbrennen erfolgt bei 121°C normaler Brenntemperatur oder bei 82°C Niedertemperatur für die Reparatur von Kraftfahrzeugen.

**[0554]** Die beschichteten Platten werden in einem Xenon-Bogen-Belichtungsgerät belichtet und 20° Glanz und Distinction-of-Image(DOI)-Werte werden ermittelt.

**[0555]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Proben zeigen ein Profil größerer 20° Glanzhaltung und DOI.

Beispiel 123

**[0556]** Zwei Wärme-härtbare Acryl-Emaillelacke werden so formuliert, daß sie 3 Gewichtsprozent eines Benzotriazol-UV-Absorptionsmittels und 1 Gewichtsprozent eines vorliegenden gehinderten Amin-Teststabilisators enthalten.

**[0557]** Der Wärme-härbare Acryl-Emaillelack basiert auf einem Bindemittel von 70% Monomeren, wie Hydroxyethylacrylat, Styrol, Acrylnitril, Butylacrylat und Acrylsäure, mit 30% eines Melaminharzes und einem sauren Katalysator, wie p-Toluolsulfonsäure, Dinonylnaphthalindisulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure oder Phenylsäurephosphat.

**[0558]** Stahlblechstücke 4" × 12" (9,16 cm × 30,48 cm), beschichtet mit einer Grundierung auf der Basis von Polyester/Epoxidharz, werden dann mit einer Grundbeschichtung und schließlich mit einem Emailleklarlack beschichtet. Die Grundbeschichtung wird auf das Blech in einer Dicke von etwa 0,8 Mil (0,0203 mm) aufgesprührt und drei Minuten luftgetrocknet. Der Emailleklarlack wird dann auf das Blech in einer Dicke von etwa 2,0 Mil gesprührt. Nach 15 Minuten Lufttrocknen werden die beschichteten Bleche 30 Minuten bei 121°C eingearbeitet.

**[0559]** Die beschichteten Platten werden in einem Xenon-Bogen-Belichtungsgerät belichtet und 20° Glanz und Distinction-of-Image(DOI)-Werte werden ermittelt.

**[0560]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Proben zeigen ein Profil größerer 20° Glanzhaltung und DOI.

Beispiel 124

**[0561]** Eine weiße ölfreie Alkydwalzbeschichtung auf Polyester/Melamin-Basis wird in diesem Beispiel verwendet. Der vollständig formulierte Anstrichstoff wird über ein grundiertes Stahlblech unter Verwendung eines Draht-umwickelten Stabes zu einem 0,6–0,8 Mil Trockenfilm aufgetragen. Die Bleche werden für etwa 90 Sekunden bei 220°C eingearbeitet, aus dem Ofen entnommen und sofort mit Wasser abgeschreckt. Die beschichteten Bleche werden in einem Xenonbogen-Weather-O-Meter und in South Florida bei einem Winkel von 45° S zur Sonne belichtet. Die 20° Glanz-Werte werden ermittelt.

**[0562]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Proben zeigen ein Profil größerer 20° Glanzhaltung.

Beispiel 125

**[0563]** Der wärmehärtbare Acryl-Emaillelack von Beispiel 124, einschließlich 0,8% Dodecylbenzolsulfonsäure, wird so formuliert, daß er verschiedene Konzentrationen von Benzotriazol- oder -s-triazin-UV-Absorptionsmittel und die vorliegenden gehinderten Amin-Testverbindungen enthält. Der Emaillelack wird über einen Silbermetallic-Grundlack gemäß dem Verfahren von Beispiel 124 beschichtet und Einbrennen 30 Minuten bei 121°C der normalen Einbrenntemperatur wird ausgeführt.

**[0564]** Die beschichteten Platten werden in einem Xenonbogen-Weather-O-Meter belichtet und die Zeit bis zu 50% Verlust an 20° Glanz wird ermittelt.

**[0565]** Die durch die vorliegenden Verbindungen und ein UV-Absorptionsmittel stabilisierten Proben zeigen eine bessere 20° Glanzhaltung und eine viel längere Zeit, bis 50% Verlust im 20° Glanz beobachtet wird.

Beispiel 126

**[0566]** Ein wärmehärtbarer Acryl-Emaillelack, basierend auf einem Bindemittel von 70% Monomeren, wie Hydroxyethylacrylat, Styrol, Acrylnitril, Butylacrylat und Acrylsäure, mit 30% eines Melaminharzes und einem Säure-Katalysator, wie p-Toluolsulfonsäure, Dinonylnaphthalindisulfonsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure, wird formuliert. Handelsübliche 9,16 cm × 30,48 cm Uniprime-Platten werden als Substrat verwendet. Die Platten werden mit einer Silbermetallic-Grundbeschichtung beschichtet und dann mit einem Emailleklarlack beschichtet. Die Grundbeschichtung wird mit 1% eines Benzotriazol-UV-Absorptionsmittels und 1% einer vorliegenden

gehinderten Amin-Test-verbindung (basierend auf festem Harz) stabilisiert und auf die Platte zu einer Dicke von etwa 0,6–0,8 Mil besprüht und drei Minuten luftgetrocknet. Der Klarlack, einschließlich der vorstehend erwähnten Stabilisatoren, wird dann zu einer Dicke von 1,7–2,0 Mil gesprührt und nach 10 Minuten Lufttrocknen werden die beschichteten Platten 30 Minuten bei 121°C eingebrannt. Die beschichteten Platten werden dann in einer Xenon-Bogen-Vorrichtung belichtet und die 20° Glanz-Werte werden ermittelt.

**[0567]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Proben und ein UV-Absorptionsmittel zeigen ausgezeichnete 20° Glanzhaltung.

#### Beispiel 127:

**[0568]** Ein Wasser-getragener Acryl-Melamin-Emaillelack wird wie nachstehend dargestellt formuliert:

	Teile Harzfeststoffe
Synthacryl VSW 6483 (Acryldispersion von Hoechst)	30
Synthacryl VSW 6484 (50% Acrylharz in Butyldiglycidyläther, Hoechst)	42
Maprenal MF 915 (70% Melaminharz in Isobutanol)	25
Maprenal MF 927 (Melaminharz)	3
	<u>100</u>

**[0569]** Ein Grund beschichtungs/Klarbeschichtungs-Emaillelack auf Wasserbasis wird durch Sprühaufragen eines 0,6–0,8 Mil dicken Films von handelsüblichem Wassergetragenen Silbermetallic-Grundlack (von BASF) über eine Epoxy-grundierte walzbeschichtete Aluminiumplatte hergestellt. Dieses Material wird bei 80°C fünf Minuten eingebrannt und dann mit 1,6–1,8 Mil des Wasser-getragenen Emaillelacks klarbeschichtet. Das System wird bei 80°C zehn Minuten und dann bei 140°C für weitere 30 Minuten eingebrannt. Vor dem Auftragen der Klarbeschichtung werden die vorliegenden Test- und Lichtstabilisatoren in einer minimalen Menge Butylglycolacetat zu dem Anstrichstoff zugegeben. Die beschichteten Platten werden in einer Xenonbogen-Vorrichtung 975 Stunden belichtet. Die Distinction-of-Image(DOI)-Beibehaltung der Platten wird gemessen.

**[0570]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Proben zeigen größere Beibehaltung der DOI-Werte.

#### Beispiel 128

##### Stabilisierung von Tungöl-Phenollack

**[0571]** Stücke von 1,27 cm × 20,32 cm × 30,48 cm westem red Zedernplatten mit einem fein-radialen Schnitt werden zum Testen eines handelsüblichen Tungöl-Phenollacks (von McCloskey) verwendet. Eine Hälfte jeder Platte wird mit zwei Beschichtungen nicht stabilisierten Lack beschichtet. Eine gleiche Menge des Lacks mit 5 Gewichtsprozent (bezogen auf Harzfeststoffe) Teststabilisatoren wird zu der anderen Hälfte der Platte in zwei Beschichtungen aufgetragen. Nach Lagerung für zwei Wochen bei Umgebungstemperatur werden die Holzplatten außen bei einem Winkel von 45° S für einen Zeitraum von acht Monaten belichtet. Der 60° Glanz von jeder Hälfte der Platte wird oben, in der Mitte und am unteren Bereich der Platte gemessen und gemäß ASTM D 523 gemittelt. Aufgrund fehlender Homogenität von Holzsubstraten unterscheidet sich die Glanzhaltung desselben Lacks in der Regel etwas von Platte zu Platte. Somit gestattet das Auftragen eines nicht stabilisierten Kontrolllacks auf jede der Platten eine aussagekräftigere Messung der Verbesserung im Glanz aufgrund der Anwesenheit der vorliegenden Testverbindung.

**[0572]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Platten zeigen ausgezeichnete Glanzhaltung nach langer Belichtung.

## Beispiel 129

## Stabilisierung von aromatischem Urethanlack

**[0573]** Eine Probe von handelsüblichem aromatischem Urethanlack (Flecto-Varathane #90) wird durch das-selbe Verfahren, wie in Beispiel 128 beschrieben, geprüft. Nach Belichtung im Freien bei einem Winkel von 45° S für einen Zeitraum von fünf Monaten werden die 60° Glanzhaltungswerte von nichtstabilisierten und stabilisierten Teilen der Platten bestimmt.

**[0574]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Platten zeigen ausgezeichnete Glanzhaltung.

## Beispiel 130

## Stabilisierung eines weißen Zwei-Komponenten-Polyester-Urethane-Glanz-Emaillelacks

**[0575]** Ein weißer Polyester wird wie nachstehend gezeigt formuliert:

	Teile
Komponente I	
Desmophen 670-90 (Polyesterglycol, Mobay)	132,4
Titandioxid	198,6
Cellosolv-Aacetat	98,9
Sandmühle	
Desmophen 670-90	94,98
Fließhilfe	0,28
Tertiäres Amin	0,015
Cellosolv-Aacetat	332,6
Komponente II	
Desmodur N-100 (Polyisocyanat, Mobay)	93,9
Cellosolv-Aacetat	58,7

**[0576]** Dieses Material wird bei einer Trockenfilmdicke von 1,5–2,0 Mil auf kaltgewalzte Stahlplatten Bonde-rite 40, die vorher mit einem handelsüblichen Epoxypolyamid-Wartungsgrundierungslack (Sherwin-Williams Tile Clad II) grundiert wurden, sprühaufgetragen. Nach dem Auftragen werden die vorliegenden Testverbindungen zu dem Anstrichstoff gegeben. Nach Lagerung bei Umgebungstemperatur für zwei Wochen werden drei Platten jeder Formulierung im Freien bei einem Winkel von 45° S für einen Zeitraum von neun Monaten belichtet. Danach wird 20° Glanzhaltung durch ASTM D 523-80 an dem oberen, mittleren und unteren Teil jeder Platte ermittelt. Somit werden Mittelwerte für neun Glanzhaltungsmessungen für jeden Dreifachsatz von Platten erhalten.

**[0577]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Platten zeigen ausgezeichnete Glanzhaltung.

## Beispiel 131

## Stabilisierung von Acrylalkyd-Reparaturemaillelack

**[0578]** Kommerziell verfügbare Acrylalkyd-Emaillepigmente mit nicht blattartigem Aluminiumpigment und wer-den mit einem Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel stabilisiert und einer vorliegenden gehinderten Amin-Test-verbindung hellblau getönt und wird dann auf Bonderite-40-Platten, grundiert mit einem Alkyd-Grundierungs-

mittel, sprühaufgetragen. Nach Härtlassen der Beschichtung bei Raumtemperatur für 14 Tage werden die Platten im Freien bei einem Winkel von 45° S für einen Zeitraum von acht Monaten belichtet. Der 20° Glanz der belichteten Platten wird gemessen.

**[0579]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Platten zeigen ausgezeichnete Glanzhaltung.

#### Beispiel 132

##### Stabilisierung von Mittelöl-Alkyd-Emaillelack

**[0580]** Ein Mittelöl-Alkyd-Emaillelack, pigmentiert mit nicht blattartigem Aluminiumpigment und hellblau getönt, wird mit einem Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel und der vorliegenden gehinderten Amin-Testverbindung stabilisiert und dann auf kaltgewalzte Stahlplatten, grundiert mit einem Epoxy-Grundierungsmittel, sprühbeschichtet. Nach Härtlassen der Beschichtung bei Raumtemperatur für zwei Wochen werden die Platten zur beschleunigten Bewitterung in einem Xenonbogen-Weather-O-Meter für 840 Stunden belichtet. Die 20° Glanzwerte der Platten werden vor und nach der Belichtung ermittelt.

**[0581]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Platten zeigen ausgezeichnete Glanzhaltung.

#### Beispiel 133

##### Elektro-beschichtete Zusammensetzung

**[0582]** Eine typische E-Beschichtungszusammensetzung wird durch Zugabe des Diglycidylethers von Bisphenol A, Polyethylenoxid, Bisphenol A und Xylol zu einem Kolben unter Erhitzen auf 135°C hergestellt. Der Katalysator Dimethylbenzylamin in Xylol wird zugegeben und die Temperatur wird bei 143°C für zwei Stunden gehalten. Das Gewicht pro Epoxy (WPE) wird gemessen und ein vorher hergestellter Vernetzer, bestehend aus 2,4-Toluoldiisocyanat, Trimethylolpropan, blockiert mit einem Alkohol, wird dann zugegeben und die Temperatur auf 100°C vermindert. Die übrigbleibenden Epoxygruppen werden dann mit zwei unterschiedlichen sekundären Aminen abgeschlossen, nämlich Diketimin von Diethylentriamin und Methylethanamin, in Phenylcellulosolv. Die Temperatur wird für eine Stunde bei 110°C gehalten und das Vernetzungsmittel Hexamethylenendiisocyanat, blockiert mit einem Alkohol, wird zugegeben. Die Temperatur wird nahe 100°C für 30 Minuten gehalten und das Harzgemisch wird zu dem desionisierten Wasser, Tensid und Milchsäure unter Gewinnung einer Harzemulsion gegeben.

**[0583]** Zu dieser Harzemulsion wird die vorliegende gehinderte Aminverbindung, zusätzliches Epoxidharz, Ruß, Dibutylzinnoxidkatalysator, Titandioxid, Bleisilikat, Wasser und UV-Absorptionsmittel gegeben. Nach Dispersion unter Verwendung einer Sandmühle zum Erreichen einer geeigneten Feinheit wird das Gemisch in ein Elektrobeschichtungsbad mit Wasser zum Elektrobeschichten auf ein Metallsubstrat gegeben.

**[0584]** Das Stahlblech wurde mit der vorstehend genannten E-Beschichtungsharz-Zusammensetzung zu einer Dicke von 23–30 µm Elektro-beschichtet und 20 Minuten bei einer Temperatur von 176–201°C gehärtet. Eine pigmentierte Harzsicht wird darüber bei einer Dicke von 20–51 µm unter Verwendung einer Acryl-Beschichtungsmasse in einem organischen Lösemittel, Pigmenten und UV-Absorptionsmittel beschichtet. Die beschichteten Platten werden dann bei 121–129°C zur Härtung der pigmentierten Schicht eingearbeitet.

**[0585]** Die Platten werden dann im Freien vier Monate belichtet. Die die vorliegende gehinderte Aminverbindung enthaltenden Platten, insbesondere, wenn mit einem UV-Absorptionsmittel verwendet, liefern ausgezeichnete Beständigkeit gegen Delaminierung einer E-Beschichtung von dem Metallsubstrat.

#### Beispiel 134

##### Abriebbeständige Beschichtungs-Zusammensetzungen

**[0586]** Eine Lösung in Isopropanol von 50% (Gewicht) 1,6-Hexandiol, 10% 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan und 40% kolloidalem Siliziumdioxid (in Form einer 34%igen wäßrigen Dispersion) wird Vakuum-abgestreift, um flüchtige Stoffe zu entfernen und mit einer vorliegenden gehinderten Aminverbindung, einem Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphin-Photostarter vereinigt. Diese Zusammensetzungen zeigen keine Gelbildung nach Lagerung.

**[0587]** Die vorstehend genannten Zusammensetzungen werden durch Walzbeschichten auf einen 15 Mil Film von Bisphenol A Polycarbonat aufgetragen und die beschichteten Filme werden unter einer Quecksilberlampe bei 43°C mit einer Straßengeschwindigkeit von 610 cm/min geleitet. Die Zusammensetzungen werden zu farblosen und optisch klaren Beschichtungen über dem Polycarbonatsubstrat gehärtet.

**[0588]** Die Beschichtungen sind, gemessen mit dem Taber Abrasion Test (ASTM D1044), abriebbeständig.

**[0589]** Die Prüfstücke werden auch beschleunigten Alterungstests unter Verwendung eines Atlas Ci35A Xenonbogen-Weather-O-Meters unterzogen. Die Ergebnisse zeigen, daß die die vorliegende gehinderte Aminverbindung enthaltenden Beschichtungen ausgezeichnete Beständigkeit gegen Vergilben und Hazebildung zeigt.

#### Beispiel 135

##### Beschichtung über Polycarbonat

**[0590]** Eine Zwei-Komponenten-Polyester-Urethan-Beschichtung wird durch Zugabe einer vorliegenden gehinderten Aminverbindung stabilisiert. Das Polyesterpolyol mit hohem Feststoffanteil (Desmophen 670-80, Bayer) wird mit einem Harz auf Isocyanatbasis vernetzt (Desmodur N-3390, Bayer). Die Beschichtung wird mit 0,015 Gewichtsprozent Dibutylzinndilauratkatalysator katalysiert.

**[0591]** Plättchen von Kunststoffsubstrat (Xenoy) auf Polycarbonatbasis mit den Abmessungen 4" × 6" werden mit dem formulierten Klarlack in einer Dicke von etwa 1,5 Mil beschichtet. Die Beschichtung wird auf das Substrat sprühaufgetragen und dann bei 82°C für 20 Minuten eingebrannt.

**[0592]** Nach einer Woche Lagerung bei Raumtemperatur wird jedes Plättchen in Streifen von 2" × 3" geschnitten, wobei fünf Wiederholungen für jede Formulierung hergestellt wurden. Jeder Streifen wurde in ein 8-Unzen-Gefäß, zusammen mit 2 ml destilliertem Wasser, angeordnet und dieses verschlossen. Alle Proben werden in einem Ofen bei 54°C eingestellt. Ein Kreuzschraffur-Haftkrafttest wird einmal die Woche an mindestens zwei der Wiederholungsproben ausgeführt, bis die Probe versagt (5% Haftkraftverlust) oder bis 40 Tage abgelaufen sind.

**[0593]** Die die vorliegenden gehinderten Aminverbindungen enthaltenden Proben zeigen ausgezeichnete Beständigkeit gegen Delaminierung.

#### Beispiel 136

**[0594]** Chromogene photographische Schichten werden durch Handbeschichten einer Gelatineemulsion, die Silberbromid, Gelbkuppler und ein Additiv enthält, auf ein Polyethylen-beschichtetes Papier hergestellt.

**[0595]** Die Zusammensetzung der Schicht ist wie in der nachstehenden Tabelle angegeben; die Mengen sind in mg/m<sup>2</sup>.

Komponente	Menge in der Schicht
Gelatine	5150
AgBr	520
Gelbkuppler	1,07 mMol/m <sup>2</sup>
Kupplerlösungsmittel Solv1	33% des Kupplergewichts/m <sup>2</sup>
Additiv (vgl. Tabelle 4)	30% des Kupplergewichts/m <sup>2</sup>
Härter Ha1	300
Tensid Su1	340

**[0596]** Die Schichten werden 7 Tage in einem ventilierten Raum getrocknet.

**[0597]** Die getrockneten Proben werden weißem Licht durch einen Stufenkeil mit 0,3 logE Belichtungsstufen ausgesetzt. Sie werden mit einem P94 Verfahren für negatives Farbpapier von Agfa-Gevaert gemäß den Empfehlungen des Herstellers entwickelt.

**[0598]** Nach Belichtung und Verarbeitung wird die Remissionsdichte des Gelbfarbstoffes im Blaukanal gemessen. Die Proben werden dann in einem Weather-O-Meter von Atlas hinter einem gesonderten UV-Filter belichtet, so daß sie 60 kJ/cm<sup>2</sup> Lichtenergie empfangen. Der UV-Filter besteht aus einer Emulsion, aufgetragen auf einen durchsichtigen Polyesterträger, so daß die Schicht 1 g/m<sup>2</sup> Tinuvin B976® ist. Die Temperatur ist 43°C und die relative Feuchtigkeit 50%. Der Dichteverlust, ausgehend von einer Blaudichte von 1, wird bestimmt. Geringe ΔD Zahlen sind erwünscht.

Tabelle 1

Kuppler	Additiv	-ΔD (60 kJ/cm, von OD = 1)
CoupY1	Nichts	63
CoupY1	X	50
CoupY1	BY	59
CoupY2	Nichts	40
CoupY2	AX	30
CoupY3	Nichts	24
CoupY3	AX	20
CoupY3	BY	22
CoupY4	Nichts	36
CoupY4	AX	23

**[0599]** Diese Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Additive die Lichtstabilität von gelben photographischen Schichten verbessern.

## Beispiel 137

**[0600]** Chromogene photographische Schichten werden durch Handbeschichten (Handguß) einer Gelatineemulsion, die Silberbromid, Gelbkuppler und ein Additiv enthält, auf ein Polyethylen-beschichtetes Papier hergestellt.

**[0601]** Die Zusammensetzung der Schicht ist in nachstehender Tabelle angegeben, die Mengen sind in mg/m<sup>2</sup>:

Komponente	Menge in der Schicht
Gelatine	5150
AgBr	520
Gelbkuppler	1,07 mMol/m <sup>2</sup>
Kupplerlösungsmittel Solv1	33% des Kupplergewichts/m <sup>2</sup>
Additiv (vgl. Tabelle 4)	30% des Kupplergewichts/m <sup>2</sup>
Härter Ha1	300
Tensid Su1	340

**[0602]** Die Schichten werden 7 Tage in einem ventilierten Raum getrocknet.

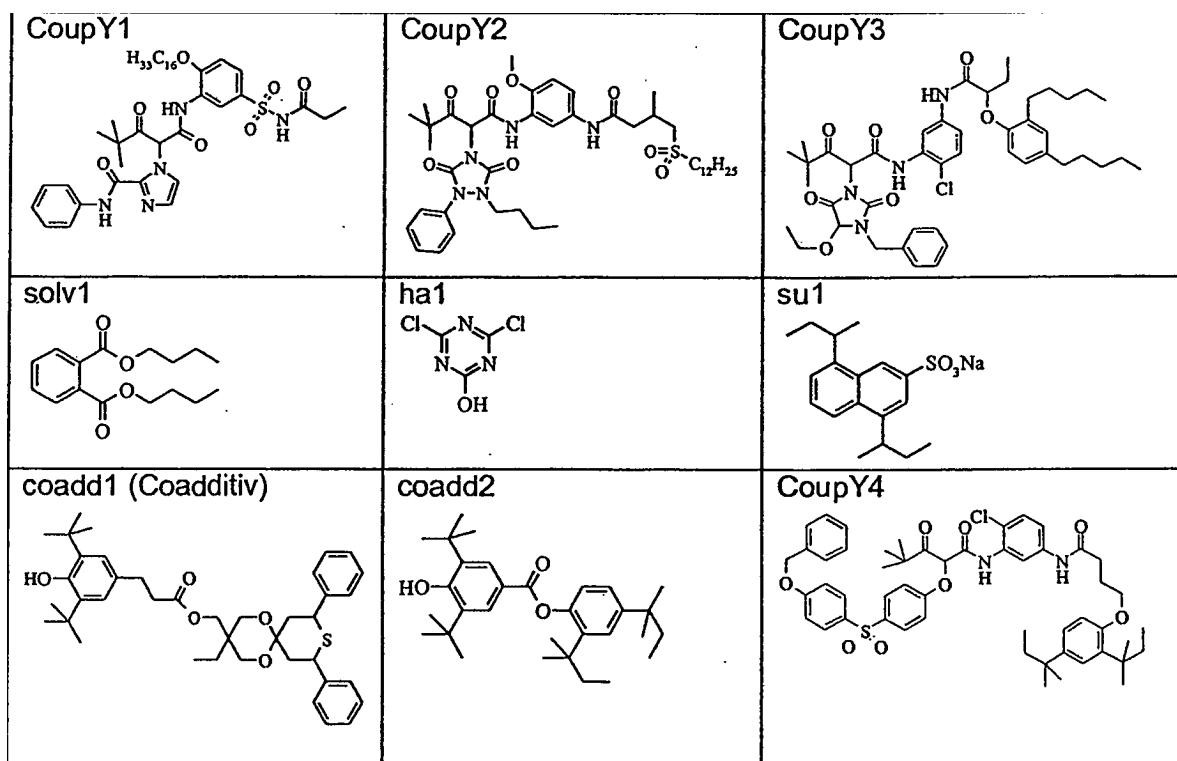
**[0603]** Die getrockneten Proben werden weißem Licht durch einen Stufenkeil mit 0,3 logE Belichtungsstufen ausgesetzt. Sie werden mit einem P94 Verfahren für negatives Farbpapier von Agfa-Gevaert gemäß den Empfehlungen des Herstellers entwickelt.

**[0604]** Nach Belichtung und Verarbeitung wird die Remissionsdichte des Gelbfarbstoffes im Blaukanal gemessen. Die Proben werden dann Lagerung in einer Klimakammer von Weiss für 28 Tage unterzogen. Der Dichteverlust, ausgehend von einer Blaudichte von 1, wird bestimmt. Geringe ΔD Zahlen sind erwünscht.

Tabelle 1

Kuppler	Additiv	$-\Delta D$ (28D bei 80°C und 70% RH, von OD = 1) in %
CoupY1	Nichts	22
CoupY1	X	16
CoupY1	Y	20
CoupY2	Nichts	18
CoupY2	X	10
CoupY2	Y	10
CoupY2	Z	15

[0605] Diese vorangehenden Ergebnisse zeigen, daß erfindungsgemäße Additive auch die Dunkelstabilität von gelben photographischen Schichten verbessern. Komponenten, verwendet in Beispielen 136 und 137:



X ist die Verbindung von Beispiel 30.

Y ist die Verbindung von Beispiel 73.

Z ist die Verbindung von Beispiel 16A.

### Beispiel 138

#### Stabilisierung von thermoplastischen Polyolefinen

[0606] Formprüfstücke werden hergestellt und geprüft wie in Beispiel 76, unter Ersetzen von N,N-Dialkylhydroxylamin-Grundstabilisator in Probe NOR-2 durch Aminoxid, Genox™ EP. Lichtstabilisatorformulierungen, umfassend ein Gemisch von Komponenten, angeführt in Beispiel 76, ein Aminoxid und die vorliegenden Verbindungen, zeigen gute Stabilisierungsleistung gegen schädliche Wirkungen von UV-Licht.

## Beispiel 139

## Anstrichbare thermoplastische Polyolefine

**[0607]** Formprüfstücke werden wie in Beispiel 77 hergestellt, unter Ersatz von N,N-Dialkylhydroxylamin-Grundstabilisator in Probe NOR-2 durch Aminoxid, Genox<sup>TM</sup> EP. Formulierungen, umfassend ein Gemisch von Komponenten von Beispiel 77, ein Aminoxid und die vorliegenden Verbindungen, zeigen gute Anstrichhaftkraft, verglichen mit einer Formulierung, in denen die vorliegenden Verbindungen gegen die nächste bekannte Verbindung, bei der keine Hydroxyleinheit vorliegt, ersetzt ist.

## Beispiel 140

## Stabilisierung von Polypropylenfasern

**[0608]** Faserprüfstücke werden hergestellt und wie in Beispiel 79 geprüft, unter Ersatz von N,N-Dialkylhydroxylamin-Grundstabilisator in Probe NOR-2 mit Aminoxid, Genox<sup>TM</sup> EP. Lichtstabilisatorformulierungen, umfassend ein Gemisch von Komponenten von Beispiel 79, ein Aminoxid und die vorliegenden Verbindungen, zeigen gute Stabilisierungsleistung gegen die schädlichen Einflüsse von UV-Licht.

## Beispiel 141

## Stabilisierung einer Pulverklarbeschichtung auf Glycidyl-Methacrylat-Basis

**[0609]** Eine der hauptsächlichen neuen Beschichtungstechnologien, die verwendet werden können, um steigenden strengerem VOC-Lösungsmittel-Emissionserfordernissen zu genügen, ist die Verwendung von Pulverbeschichtungen. Anwendungen, die die Verwendung von Lichtstabilisatoren erfordern, schließen Klarbeschichtungen für Kraftfahrzeug-Decklacke, Lacke für Gartenanlagen, Schutz von Kraftfahrzeugradkappen ein. Zum optimalen Einsatz und zur optimalen Lagerstabilität sollten die in einer Pulverbeschichtung verwendeten Stabilisatoren mäßig schmelzende Feststoffe ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ), nichtflüchtig und hitzestabil bei typischen Pulverbeschichtungs-Einbrenntemperaturen ( $140\text{--}180^\circ\text{C}$ ) sein.

**[0610]** Vor dem Einsatz der zu prüfenden, gehinderten Amin-Lichtstabilisatoren wird eine Vormischung aus handelsüblichen GMA-Basis-Pulverbeschichtungsharz, UV-Absorptionsmittel und Fließhilfen durch gemeinsames Extrudieren bei  $145^\circ\text{C}$  hergestellt. Die zu prüfenden gehinderten Amin-Lichtstabilisatoren werden dann in Portionen in der Vormischung zusammen mit handelsüblichem 1,12-Dodecansäure-Vernetzungsharz eingesetzt. Das fertige Gemisch wird bei  $100^\circ\text{C}$  extrudiert, dann wird das Extrudat auf einer Ultrazentrifugenmühle und einem Pulverzyklon vermahlen und gesiebt. Die Pulver werden elektrostaticisch auf eine Grundbeschichtung zu einer Filmdicke von  $60\ \mu\text{m}$  gesprührt. Die Beschichtungen werden dann bei  $160^\circ\text{C}$  30 Minuten gehärtet.

**[0611]** Die Platten werden in einem Xenon-Weather-O-Meter und in Florida bei  $5^\circ$  Süd-Winkel bewittert. Glanz und Farbe werden gemessen.

**[0612]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Platten zeigen ausgezeichnete Glanzhaltung.

## Beispiel 142

## Stabilisierung eines Öl-modifizierten Urethan-Alkyds für Holzanwendung

**[0613]** Die zu prüfenden gehinderten Amin-Lichtstabilisatoren werden in einem handelsüblichen Lösungsmittel-getragenen Urethan-Alkyd-Lack McWhorter 43-4355 eingesetzt. Ein 2-Hydroxybenzotriazol UV-Absorptionsmittel wird ebenfalls in alle Formulierungen eingesetzt. Die gehinderten Amin-Lichtstabilisatoren werden bei äquivalenten Piperidinmengen zugesetzt. Nach dem Vermischen werden die klaren Beschichtungen durch Pinselanstrich auf weiße Kiefern Bretter aufgetragen. Jedes Brett wird in 8 Abschnitte, getrennt durch eine Nut, mit  $1/8"$  Tiefe geteilt, mit einem filmbildenden Klarlack versiegelt und die Rückseite und die Seiten werden mit einem weißen chlorierten Pool-Anstrichstoff beschichtet. Die stabilisierten Beschichtungen werden dreifach in drei Schichten auf die Abschnitte der Bretter in einer solchen Weise aufgetragen, damit gewährleistet ist, daß eine Kontrollformulierung in jedem der Bretter zum Vergleich vorliegt. Die Holzproben werden 1 Woche trocknen lassen und dann zur Belichtung in Florida, Australien und New York angeordnet.

**[0614]** Die durch die vorliegenden Verbindungen stabilisierten Bretter zeigen gute Farbbeibehaltung, Rißbeständigkeit und visuelle Glanzhaltung.

### Beispiel 143

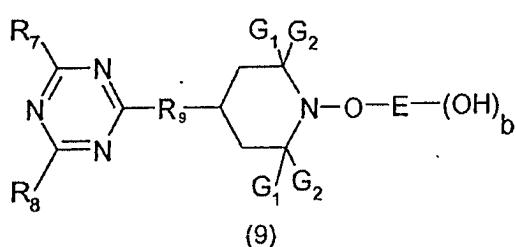
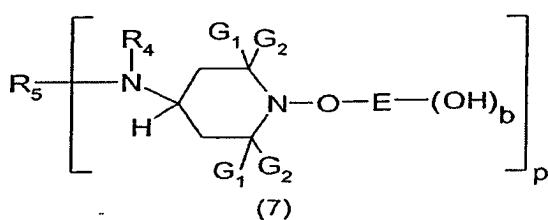
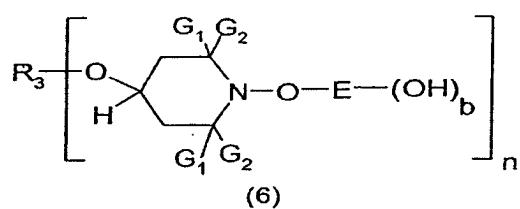
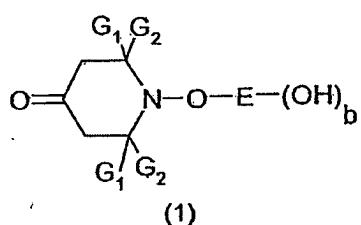
#### Ausgeführte Folien zum Laminieren auf Kunststoffteile

**[0615]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch zu schützende und dekorative Folien, die hergestellt werden, dann über ein Trockenanstrich-Übertragungsverfahren auf ein Substrat aufgetragen werden. Diese Folien bestehen aus einer einzigen dekorativen Schicht, die auf einer Trägerfolie aufgetragen ist, dann auf eine selbsttragende, warmformbare Stützfolie laminiert wird. Die Trägerfolie wird dann von der Gegenseite der Folie abgezogen, unter Freilegen der dekorativen Schicht. Die Verbundfolie/Stützfolie wird dann zu einer dreidimensionalen Form warmverformt. Außerdem können diese Folien auch aus vielen Schichten bestehen, wenn z. B. ein thermoplastischer, warmformbarer Klarlack auf die Trägerschicht aufgetragen wird, dann zu einem optisch klaren Film gehärtet wird. Eine Farbschicht wird dann auf die freiliegende Fläche des Klarlacks aufgetragen und gehärtet, was zu einem Klarlack/Farbschicht-Anstrichfilm, getragen durch den Träger, führt. Dieser Verbundstoff wird dann auf eine warmformbare Stützfolie, wie vorstehend, laminiert. Die Trägerfolie wird wie vorstehend entfernt und die Verbund-Klarlack/Farblack/Stützschicht wird dann, wie vorstehend, warmverformt.

**[0616]** Die Polymerharze für die vorstehend genannte Anwendung müssen thermoplastisch sein und können Fluoropolymer/Acryl-Gemische sein.

#### Patentansprüche

##### 1. 1-Alkoxy-substituiertes gehindertes Amin der Formeln



worin

$G_1$  und  $G_2$  unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, oder  $G_1$  und  $G_2$  zusammen Pentamethylen darstellen;

E ein gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylen mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkenylen mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein gerad- oder verzweigtketiges Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert mit Phenyl oder mit Phenyl, das mit einer oder zwei Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, darstellt;

b 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass b nicht die Anzahl der Kohlenstoffatome in E übersteigen darf, und wenn b 2 oder 3 ist, jede Hydroxylgruppe an ein anderes Kohlenstoffatom von E gebunden ist;

n 1 bis 4 ist;

wenn n 1 ist,

$R_3$  Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonylalkylencarbonyl mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2-Hydroxy- oder 2-(Hydroxymethyl)-substituiertes Alkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei Alkyl durch Sauerstoff unterbrochen ist, einen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen Acylrest einer cycloaliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen Acylrest einer aromatischen Säure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; wenn n 2 ist,

$R_3$  Alkylen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen zweiwertigen Acylrest einer cycloaliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen zweiwertigen Acylrest einer aromatischen Dicarbonsäure, die 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; wenn n 3 ist,

$R_3$  einen dreiwertigen Acylrest einer aliphatischen, ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Tricarbonsäure oder Tricarbaminsäure, die 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, oder einen dreiwertigen Acylrest einer aromatischen Tricarbon- oder Tricarbaminsäure, die 9 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; oder  $R_3$  einen dreiwertigen Acylrest eines Tris-(Alkylcarbaminsäure) Derivats von Cyanursäure, der 12 bis 24 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; wenn n 4 ist,

$R_3$  einen vierwertigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Tetracarbonsäure darstellt, oder  $R_3$  einen vierwertigen Acylrest einer aromatischen Tetracarbonsäure, die 10-18 Kohlenstoffatome enthält, darstellt;

p 1 bis 3 ist,

$R_4$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Acyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt; wenn p 1 ist,

$R_5$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Acylrest einer aliphatischen oder ungestättigten aliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen Acylrest einer cycloaliphatischen Carbon- oder Carbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, einen Acylrest einer aromatischen Carbonsäure, die 7 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt, oder  $R_4$  und  $R_5$  zusammen  $-(CH_2)_5CO-$ , Phthaloyl oder einen zweiwertigen Acylrest von Maleinsäure darstellen; wenn p 2 ist,

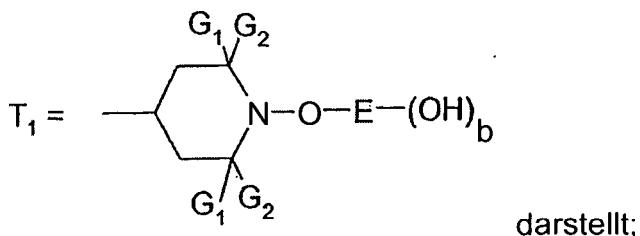
$R_5$  Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, einen zweiwertigen Acylrest einer cycloaliphatischen Dicarbon- oder Dicarbaminsäure, die 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen zweiwertigen Acylrest einer aromatischen Dicarbonsäure, die 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; wenn p 3 ist,

$R_5$  einen dreiwertigen Acylrest einer aliphatischen oder ungesättigten aliphatischen Tricarbonsäure, die 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, oder einen dreiwertigen Acylrest einer aromatischen Tricarbonsäure, die 9 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, darstellt;

$R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander Chlor, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

$-O-T_1$ , Amino, substituiert mit 2-Hydroxyethyl,  $-NH(Alkyl)$  mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $-N(Alkyl)T_1$  mit Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder  $-N(Alkyl)_2$  mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen, darstellen;

$R_9$  ein zweiwertiges Sauerstoffatom darstellt, oder  $R_9$  ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit entweder Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder  $T_1$  und



mit der Maßgabe, dass in Formel (1), wenn b 1 ist, E nicht Methyl, Ethyl, 2-Propyl oder 2-Methyl-2-propyl darstellt.

2. Verbindung nach Anspruch 1, worin  $G_1$  und  $G_2$  jeweils Methyl darstellen; und b 1 oder 2 ist, wenn b 1 ist, E-OH einen einwertigen oder zweiwertigen Rest mit mittigem Kohlenstoff, vorzugsweise gebildet aus 2-Methyl-2-propanol, 2-Propanol, 2,2-Dimethyl-1-propanol, 2-Methyl-2-butanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1-Dodecanol, 1-Octadecanol, 2-Butanol, 2-Pentanol, 2-Ethyl-1-hexanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Allylalkohol, Phenethylalkohol oder 1-Phenyl-1-ethanol darstellen; und besonders bevorzugt E-OH aus 2-Methyl-2-propanol oder Cyclohexanol gebildet werden, wenn b 2 ist, E-OH einen einwertigen oder zweitwertigen Rest mit mittigem Kohlenstoff, vorzugsweise gebildet aus 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol oder 1,4-Cyclohexandiol, darstellen; in Formel (6) n 1–3 ist, und wenn n 1 ist,  $R_3$  Allyl, Glycidyl, Acryloyl, Methacryloyl, Octadecanoyl, Hexadecanoyl, Tetradecanoyl, Methoxycarbonylpropionyl, Methoxycarbonylbutyryl, Methoxycarbonylpentanoyl oder Methoxycarbonylnonanoyl darstellt; oder wenn n 2 ist,  $R_3$  Succinyl, Glutaryl, Adipoyl, Sebacoyl, 1,6-Hexandicarbamoyl, cis- oder trans-5-Carbamoyl-1-(carbamoylmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan oder Toluol-2,4-dicarbamoyl darstellt; oder wenn n 3 ist,  $R_3$  1,3,5-Tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-s-triazin darstellt; in Formel (7) p 1 oder 2 ist, und wenn p 1 ist,  $R_4$  Wasserstoff darstellt und  $R_5$  Butyl darstellt; oder  $R_4$  und  $R_5$  zusammen den zweiwertigen Acylrest von Maleinsäure darstellen; oder wenn p 2 ist,  $R_4$  Wasserstoff oder Acetyl darstellt, und  $R_5$  1,6-Hexandyl darstellt; in Formel (9)  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander Chlor, Octylamino, tert-Octylamino oder Amino, substituiert mit  $T_1$  und Ethyl, Butyl oder Dodecyl, darstellen; und  $R_9$  ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Ethyl, Butyl oder Dodecyl, darstellt;

3. Verbindung nach Anspruch 2, worin

in Formel (6) n 1 oder 2 ist, und wenn n 1 ist,  $R_3$  Acryloyl, Methacryloyl, Glycidyl, Octadecanoyl, Hexadecanoyl, Methoxycarbonylpropionyl, Methoxycarbonylbutyryl, Methoxycarbonylpentanoyl oder Methoxycarbonylnonanoyl darstellt; oder wenn n 2 ist,  $R_3$  Succinyl, Glutaryl, Adipoyl, Sebacoyl, 1,6-Hexandicarbamoyl oder cis- oder trans-5-Carbamoyl-1-(carbamoylmethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan oder Toluol-2,4-dicarbamoyl darstellt; oder wenn n 3 ist,  $R_3$  1,3,5-Tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-s-triazin darstellt; in Formel (7) p 1 oder 2 ist, und wenn p 1 ist,  $R_4$  Wasserstoff darstellt und  $R_5$  Wasserstoff oder Butyl darstellt; oder wenn p 2 ist,  $R_4$  Wasserstoff darstellt und  $R_5$  1,6-Hexandyl darstellt; und in Formel (9)  $R_7$  Chlor, Octylamino oder  $T_1$ -Butylamino darstellt,  $R_5$  Chlor oder  $T_1$ -Butylamino darstellt und  $R_9$  ein zweiwertiges Stickstoffatom, substituiert mit Butyl, darstellt;

4. Verbindung nach Anspruch 1, worin  $G_1$  und  $G_2$ , die jeweils Methyl bedeuten und E-OH aus 2-Methyl-2-propanol oder Cyclohexanol gebildet ist.

5. Verbindung nach Anspruch 1, worin

- (a) Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]sebacat;
- (b) ein Gemisch von Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]glutarat und Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-adipat;
- (c) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (d) Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]adipat;
- (e) Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]glutarat;
- (f) Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]succinat;
- (g) ein Gemisch von Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]glutarat und Bis[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-succinat;
- (h) 1-(4-Octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)-2-octadecanoyloxy-2-methylpropan;
- (i) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[9-(methoxy-carbonyl)nonanoxyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (j) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxy-carbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (k) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[3-(methoxy-carbonyl)propionyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;

- (l) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxy-carbonyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (m) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hexadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (n) 1-(4-Hexadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)-2-hexadecanoyl-oxy-2-methylpropan;
- (o) 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxycarbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxycarbonyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;
- (p) Umesterungsprodukt von 4-Hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit 2-Methyl-2-butanol mit Stearinsäuremethylester oder
- (q) Gemisch von 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxy-carbonyl)penta-noyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxy-carbonyl)butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

6. Zusammensetzung, umfassend

- (a) ein organisches Polymer oder Aufzeichnungsmaterial, das den nachteiligen Wirkungen von Wärme, Sauerstoff und Licht unterliegt, und
- (b) eine wirksam stabilisierende Menge von einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (1), (6), (7) und (9) nach Anspruch 1.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei Komponente (a) ein thermoplastisches organisches Polymer, ein Beschichtungsbinder, ein farbphotographisches Material oder eine Druckfarbe darstellt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, umfassend eine weitere Komponente, ausgewählt aus Lösungsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, Weichmachern, Antioxidantien, thixotropen Mitteln, Egalisierhilfen, weiteren Lichtstabilisatoren, Metall-passivatoren, Metalloxiden, Organophosphorverbindungen, Hydroxylaminen, UV-Absorptionsmitteln, sterisch gehinderten Aminen, Flammverzögerungsmitteln und Gemischen davon.

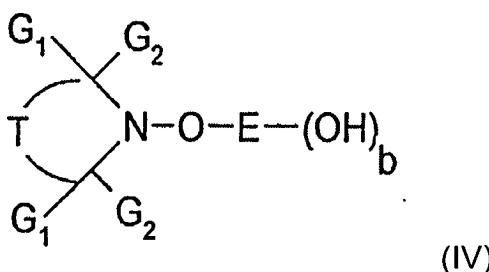
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, enthaltend ein UV-Absorptionsmittel, ausgewählt aus den Klassen der 2-(2-Hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole, 4-Hydroxybenzoate, 2-Hydroxybenzophenone, Oxanilide, 2-Hydroxyphenyl-s-triazine oder Gemischen davon.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 6, umfassend 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf Komponente (a), des Stabilisators von Komponente (b).

11. Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Polymers oder Aufzeichnungsmaterials gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Wärme, das Zugeben zu dem Material oder Auftragen auf das Material mindestens einer Verbindung der Formeln (1), (6), (7) und (9) nach Anspruch 1 umfasst.

12. Verwendung einer Verbindung der Formeln (1), (6), (7) und (9) nach Anspruch 1, zum Stabilisieren eines organischen Polymers oder Aufzeichnungsmaterials gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Wärme.

13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel IV, wobei die Verbindung der Formel IV den Formeln (1), (6), (7) und (9) nach Anspruch 1 entspricht,



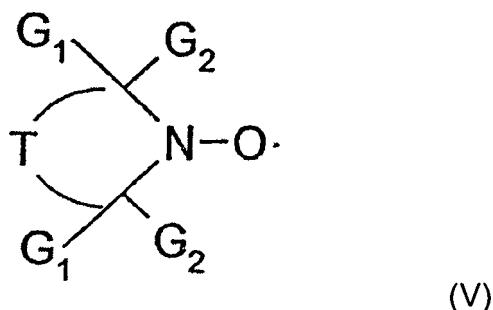
worin

$G_1$  und  $G_2$  unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder  $G_1$  und  $G_2$  zusammen Pentamethylen darstellen;

T einen zweiwertigen organischen Rest darstellt, der zur Vervollständigung eines fünf- oder sechsgliedrigen Rings, der das gehinderte Amin-Stickstoffatom und zwei quaternäre Kohlenstoffatome, substituiert mit  $G_1$  und  $G_2$ , enthält, erforderlich ist;

E einen  $(b + 1)$ -wertigen Alkylenrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylenrest mit 3 bis 19 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylenrest mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkenylenrest mit 5 bis 12

Kohlenstoffatomen oder einen Alkylenrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert mit Phenyl oder mit Phenyl, substituiert mit einem oder zwei Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt; und b 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass b die Zahl von gesättigten Kohlenstoffatomen in E nicht übersteigen darf, und wenn b 2 oder 3 ist, jede Hydroxylgruppe an ein anderes Kohlenstoffatom in E gebunden ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass man ein N-Oxyl-gehindertes Amin der Formel V



mit einem Alkohol der Formel VI



in Gegenwart eines Peroxids oder organischen Hydroperoxids und einer katalytischen Menge eines Metallsalzes oder Metall-Ligandenkomplexes umsetzt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei  $G_1$  und  $G_2$  jeweils Methyl darstellen und T 2-Hydroxy-1,3-propandiyil oder 2-Oxo-1,3-propandiyil darstellt.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Verbindung  $E-(OH)_b$  der Formel VI, wenn b 1 ist, 2-Methyl-2-propanol oder Cyclohexanol darstellt, und wenn b 2 ist, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol oder 1,4-Cyclohexandiol darstellt, und wenn b 3 ist, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan, 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, 1,2,4-Butantriol oder 1,2,6-Hexantriol darstellt.

16. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Peroxid Wasserstoffperoxid oder die Additionsverbindung von Harnstoff und Wasserstoffperoxid darstellt.

17. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Metall ein Übergangsmetall, ausgewählt aus der Gruppe IVA, VA, VIIA, VIIIA und IB des Periodensystems, insbesondere Eisen(II), Eisen(III), Kupfer(I), Kupfer(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Mangan(II), Mangan(III), Vanadium(II), Vanadium(III), Cer(III) oder Titan(III), darstellt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Gegenion für das Übergangsmetall Chlorid, Sulfat, Acetylacetonat, Acetat, Citrat, Oxalat, Nitrat, Perchlorat, Cyanid, Hydroxid, Phosphat, Pyrophosphat oder Oxid ist, und ein organischer Ligand vorliegen kann, ausgewählt aus 2,2'Dipyridyl, 2,2';6,2"-Terpyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Ethylen-diamintetraessigsäure, Ethyldiamintetraessigsäuredinatriumsalz, Pyridin, Picolinsäure, 2-Pyrazincarbonsäure, aromatische Diimine, gebildet aus der Reaktion von Anilin oder substituierten Anilinen mit 1,2-Diketonen, wie 2,3-Butandion oder Triphenylphosphinoxid.

19. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Verbindung der Formel VI als Lösungsmittel in einem Verhältnis von 5 bis 100 Mol pro Mol Nitroxyleinheit in Formel V verwendet wird, wobei die Menge an Peroxid oder organischem Hydroperoxid 1 bis 20 Mol pro Mol Nitroxyleinheit in Formel V ist, wobei die Menge an Metallsalz oder Metall-Ligandenkomplex 0,001 bis 0,5 Moläquivalent pro Mol Nitroxyleinheit in Formel V ist, wobei keine Säure verwendet wird oder eine Säure in einer Menge bis zu 1 Moläquivalent pro Mol Nitroxyleinheit in Formel V verwendet wird und wobei das Verfahren bei einer Temperatur von 20° bis 100°C abläuft.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 8, die eine Polyolefinzusammensetzung darstellt, umfassend als weitere Komponente ein halogeniertes Flammverzögerungsmittel.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, wobei das halogenierte Flammverzögerungsmittel ausgewählt ist aus Tris(3-brom-2,2-bis(brommethyl)propyl)phosphat, Decabromdiphenyloxid, Ethylenbis(tetrabromphthalimid) und Ethylenbis-(dibromnorbornandicarboximid).

Es folgen keine Zeichnungen