(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 07 874 T2** 2005.05.19

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 337 520 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 07 874.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/13440**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 997 480.7**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/042281**
(86) PCT-Anmeldetag: **20.11.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **30.05.2002**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.08.2003**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **15.12.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.05.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C07D 249/20**
C07D 401/04, C07D 409/04, C07D 405/04, C07D 403/04, C07D 409/14, C08K 5/3475

(30) Unionspriorität:

722973	**27.11.2000**	**US**
722876	**27.11.2000**	**US**

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

(74) Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(72) Erfinder:
PASTOR, Daniel, Stephen, Danbury, US;
DEBELLIS, David, Anthony, Stony Point, US;
WOOD, Gale, Mervin, Poughquag, US;
SUHADOLNIK, Joseph, Yorktown Heights, US;
JUDD, Deborah, Poughkeepsie, US;
RAVICHANDRAN, Ramanathan, Suffern, US;
NAUGHTON, B., Andrew, 5073 Gipf-Oberfrick, CH;
DETLEFSEN, Edward, Robert, Putnam Valley, US

(54) Bezeichnung: **SUBSTITUIERTE 5-ARYL- UND 5-HETEROARYL-2-(2-HYDROXYPHENYL)-2H-BENZOTRIAZOLDERIVATE ALS UV-ABSORBIERENDE SUBSTANZEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue 5-Aryl- und 5-Heteroaryl-substituierte Benzotriazol-UV-Absorber, ein neues Verfahren zu deren Herstellung und durch besagte Benzotriazole stabilisierte Zusammensetzungen.

[0002] Benzotriazole stellen seit langem eine wichtige Klasse der UV-Absorber dar und haben große kommerzielle Bedeutung und Akzeptanz für viele industrielle Anwendungen gewonnen. Der Stand der Technik ist reichlich mit Referenzen zu deren Herstellung und Brauchbarkeit versehen, jedoch dauert, nachdem die Anforderungen immer strenger und anspruchsvoller werden, die Suche nach noch stabileren und noch beständigeren Benzotriazolen an. Das schrittweise Zurückziehen von HAPS-Lösungsmitteln wie Xylol wegen Umweltbedenken und deren Ersatz durch Nicht-HAPS-Lösungsmittel wie Ester, Ethern oder Ketonen, und die steigenden Anforderungen an die Haltbarkeit von Kraftfahrzeugbeschichtungen machen diese Suche umso dringender. In der Tat ist die Kraftfahrzeugindustrie wegen den UVA-Verlusten in Kraftfahrzeugfarben und -beschichtungen sehr besorgt, wie aus der Publikation von J. L. Gerlock et al., Proc. 36. Annual Tech. Sym. (Cleveland Coating Society), 18. Mai 1993, ersichtlich ist.

[0003] Die US-Patente Nr. 4 226 763; 4 278 589; 4 315 848; 4 275 004; 4 347 180; 5 554 760; 5 563 242; 5 574 166 und 5 607 987 beschreiben ausgewählte Benzotriazole, substituiert in der 3-Position des Hydroxyphenylrings durch eine α-Cumylgruppe, die eine sehr gute Haltbarkeit in Kraftfahrzeugbeschichtungen aufweisen. Diese Benzotriazole stellen den momentanen Stand der Technik dar. Die vorliegende Erfindung ist auf die Herstellung von Benzotriazolen gerichtet, die eine noch bessere Haltbarkeit und geringe Verlustraten gegenüber bekannten Benzotriazolen aufweisen.

[0004] Die US-Patente Nr. 5 278 314; 5 280 124; 5 436 349 und 5 516 914 beschreiben nach Rot verschobene Benzotriazole. Diese Benzotriazole sind in der 3-Position des Phenylrings mit einer α-Cumylgruppe und an der 5-Position des Benzolrings durch Thioether-, Alkylsulfonyl- oder Phenylsulfonylreste substituiert. Die Verschiebung der Benzotriazole nach Rot ist aus spektralen Gründen gewünscht. Eine Gruppe an der 5-Position, die auch Elektronen abziehend ist, liefert zusätzliche Vorteile bezüglich geringer Verlustraten und der Haltbarkeit, wie bei der vorliegenden Erfindung herausgefunden wurde. Es fehlen jegliche Alkylsulfone mit sieben oder weniger Kohlenstoffatomen in diesen Patenten. Wenn solche Sulfonylsubstituenten mit speziellen α-Cumylresten verbunden werden, resultieren daraus äußerst beständige Verbindungen, die auf Grund des Raumbedarfs des α-Cumylrestes eine ausreichend geringe Flüchtigkeit aufweisen, um in Beschichtungen und anderen Polymersystemen verwendbar zu sein.

[0005] Die Anwesenheit einer α-Cumyl- oder Phenylgruppe ortho zu der Hydroxygruppe an dem Phenylring übt einen überraschend starken positiven Effekt auf die Benzotriazol-Fotostabilität in Beschichtungen und fotografischen Gelsystemen aus. Das Ausmaß dieses Effekts, insbesondere wenn er mit einer tert-Butylgruppe in dieser Position verglichen wird, ist völlig unvorhersehbar. Die Kombination einer Elektronen abziehenden Gruppe an dem Benzolring und einer α-Cumyl- oder Phenylgruppe an dem Phenylring in demselben Molekül führt in Beschichtungssystemen zu äußerst erwünschten Eigenschaften, wenn eine hohe UV-Absorptionsbeständigkeit entscheidend ist.

[0006] Neue Verbindungen, die diese Parameter erfüllen, indem sie äußerst stabil in aggressiven Verwendungsumgebungen sind, stellen einen ersten Teil dieser Erfindung dar.

[0007] Die Anwesenheit des Elektronen abziehenden Rests an der 5-Position des Benzolrings stellt einen stark stabilisierenden Effekt auf die Benzotriazole im allgemeinen dar und ist in anderen Polymersystemen wie Polycarbonat- als auch Poly-(vinylchlorid)-substraten zu beobachten. Jedoch ist der Effekt des Vorhandenseins einer α-Cumyl- oder Phenylgruppe ortho zu dem Hydroxyrest an dem Phenylring in einigen Polymersystemen wie Polycarbonat oder Poly-(vinylchlorid) viel geringer bis nicht existent, obwohl er für oben beschriebene Beschichtungssysteme entscheidend ist.

[0008] Zusätzlich dazu, daß sie fotostabiler sind, sind die Verbindungen dieser Erfindung nach Rot verschoben und stark in dem 350–400 nm-Wellenlängenbereich absorbierend. Während eine solche Rot-Verschiebung gewünscht ist, damit ein größerer Anteil des UV-Spektrums absorbiert wird, kann dies auch eine Färbung mit sich bringen, wenn die Absorption über 400 nm signifikant ist. Dies kann die Verwendung solcher Verbindungen, insbesondere in Systemen wie Polycarbonat-Glasuranwendungen beschränken oder Schwierigkeiten in unterschiedlich pigmentierten Systemen bereiten.

[0009] Es wurde nun gefunden, dass die Natur des Substituenten ortho zu der Hydroxylgruppe an dem Phenylring einen unerwarteten Einfluss auf die dem Substrat durch das Benzotriazol verliehene Farbe besitzt. Somit können relativ feine Unterschiede in der Substitution an dem Phenylring einen großen Einfluss auf die resultierende Farbe und die Anwendbarkeit des Benzotriazols in bestimmten farbempfindlichen Anwendungen haben. Es bestehen erstaunliche Unterschiede zwischen dem Vorhandensein von Wasserstoff, Alkyl oder α-Cumyl an dieser 3-Position.

[0010] Des weiteren lehrt US-Patent Nr. 5 977 219, dass wenn die 5-Position des Benzolrings mit einer Trifluormethylgruppe substituiert ist, dass das sich ergebende Benzotriazol nicht nur die gleiche oder gesteigerte Stabilität aufweist, wenn es in thermoplastische Harze eingearbeitet wird, sondern auch weniger Farbe verleiht als verwandte Benzotriazole, substituiert an der 5-Position mit anderen Elektronen abziehenden Resten wie Sulfonyl oder Carbonyl. Diese Trifluormethylverbindungen absorbieren auch stark, trotz der geringen Farbe in dem Wellenlängenbereich von 350–400 nm, und sind äußerst kompatibel in einem weiten Bereich von Substraten wie Acrylharzen, Kohlenwasserstoffen, Polycarbonaten und Poly-(vinylchlorid).

[0011] Es existiert eine Vielzahl von allgemeinen Referenzen bezüglich Benzotriazole, die in der 5-Position des Benzolrings Elektronen abziehende Gruppen aufweisen wie Ester, Amide, Sulfone und dergleichen, die nicht in der 3-Position des Phenylrings durch einen α-Cumyl- oder Phenylrest substituiert sind. In vielen dieser Referenzen sind die allgemein beschriebenen Verbindungen nicht verbeispielt und keine Lehre oder Würdigung lehrt den in dieser Erfindung beschriebenen positiven Effekt auf die Fotostabilität. In jedem Fall fallt die überwältigende Mehrheit dieser Strukturen deutlich außerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung.

[0012] JP 1996-299547 offenbart die Verwendung von heterocyclischen Verbindungen als nicht-wäßrige Elektrolyte für Lithiumbatterien. Diese heterocyclischen Verbindungen schließen Benzotriazole, substituiert an dem Benzolring durch Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Amino, Hydroxyl, 2-Pyridyl oder Phenyl ein; und substituiert an dem Hydroxyphenylring durch eine an der 5-Position Methylgruppe und an der 3-Position durch Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Amino, Hydroxyl, 2-Pyridyl oder Phenyl.

[0013] US-Patent Nr. 4 396 712 beschreibt allgemein Benzotriazolverbindungen, die an der 5-Position des Benzolrings durch Phenyl substituiert sind als Lichtstabilisatoren für fotothermografische Filme. Die einzige Verbindung, die speziell offenbart ist, stellt 5-Phenyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol dar. Die Benzotriazol-UV-Absorber liefern verbesserte Lagerstabilität durch Stabilisierung des Silbersalzes (Oxidationsmittel) in diesen trockenen bildgebenden Materialien. Nur ausgewählte Benzotriazole mit geringer Molekülmasse sind geeignet, da die Benzotriazole mit anderen Komponenten der bildgebenden Materialien kompatibel sein müssen.

[0014] A. Suzuki, Pure & Applied Chem., 66, Nr. 2, 213 (1994) beschreibt eine neue synthetische Methode, die die Reaktion von sterisch gehinderten Arylboronsäuren oder Estern mit sterisch gehinderten Halogenarenen in Anwesenheit von Palladium-(II)-katalysatoren beinhaltet. Diese Reaktion wurde als die Suzuki-Reaktion bekannt.

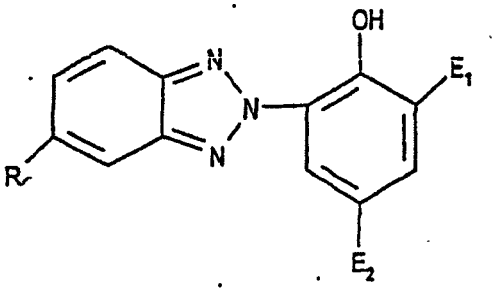
[0015] B. E. Huff et al., Organic Synthesis, 75, 53 (1998) beschreibt die Synthese von unsymmetrischen Biarylen unter Verwendung einer modifizierten Suzuki-Überkreuz-Verbindung, um 4-Biphenylcarboxyaldehyd zu bilden.

[0016] J. P. Wolfe et al., J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 9550 beschreibt die Verwendung von äußerst wirksamen Palladiumkatalysatoren für Suzuki-Bindungsreaktionen.

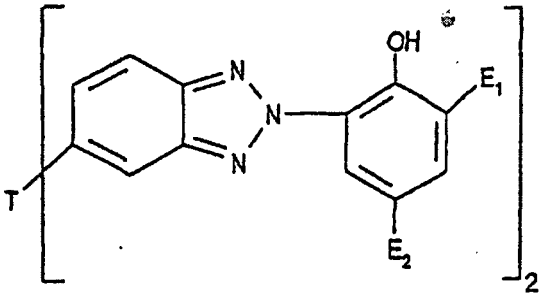
[0017] WO 00/22037 beschreibt die Stabilisierung von festen geformten und gefärbten Wachsartikeln unter Verwendung eines Malonat-UV-Absorbers, der durch eine gehinderte Amingruppe substituiert sein kann.

[0018] Japanische Hei 5-93164 offenbart die Verwendung von Benzotriazol-UV-Absorbern und gehinderten Aminen in stabilisierten pigmentierten Wachszeichenstiften.

[0019] Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I oder II



(I)



(II)

worin R darstellt eine heterocyclische Gruppe, die 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Thianaphthenyl, 8-Chinolyl, 5-Indolyl, 2-Selenophenyl darstellt oder besagter Pyridyl-, Thienyl-, Furyl-, Pyrrolyl-, Thianaphthenyl-, Chinolyl-, Indolyl- oder Selenophenylrest substituiert durch ein bis fünf Reste, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus geradkettigem oder verzweigtkettigem Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, R_3S-, R_3SO-, R_3SO_2, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Perfluoralkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Triisopropylsilyl, Formyl, Acetyl, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryloxy mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Sulfato oder Phosphato, oder worin alle zwei Substituenten einen Benzolring mit dem Heteroarylrest, an den sie gebunden sind, bilden und
T Thien-2,5-diyl darstellt;
oder
R darstellt eine Arylgruppe, die Phenyl, Naphthyl, Biphenylyl, 9-Phenanthryl oder besagtes Phenyl, Naphthyl, Biphenylyl oder 9-Phenanthryl substituiert durch ein bis drei Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, R_3S-, R_3SO-, R_3SO_2, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Perfluoralkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryloxy mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkoxy mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Vinyl, Acetyl, Acetamido, Amino, Dialkylamino mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Formyl, Thioalkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Hydroxymethyl, Aminomethyl, Halogenmethyl, Sulfato, Phosphato, oder wobei alle zwei Subtituenten einen Benzolring mit dem Arylrest, an den sie gebunden sind, bilden, darstellt, und
T eine unmittelbare Bindung, 1,4-Phenylen oder besagtes Phenylen substituiert durch 1 oder 2 Reste Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt;
R_3 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt,
E_1 Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl, oder besagtes Phenyl oder besagtes Phenylalkyl substituiert an dem Phenylring durch 1 bis 4 Reste Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,
E_2 geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl, oder besagtes Phenyl oder besagtes Phenylalkyl substituiert an dem Phenylring durch 1 bis 3 Reste Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt; oder E_2 Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiert durch einen oder mehrere -OH, $-OCOE_3$, $-NH_2$, $-NHCOE_3$ oder $-COOE_3$, oder Mischungen hiervon, darstellt; oder besagtes Alkyl oder besagtes Alkenyl unterbrochen durch ein oder mehrere -O-, das unsubstituiert oder durch ein oder mehrere -OH-Gruppen substituiert sein kann; worin E_3 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt, und worin besagtes Alkyl durch ein oder mehrere -O- unterbrochen sein kann und durch eine oder mehrere Gruppen -OH oder $-OR_{21}$ substituiert sein kann, worin R_{21} Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt; und
mit der Maßgabe, dass, wenn Ei Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellt und E_2 Methyl oder Ethyl darstellt, R

nicht Phenyl oder 2-Pyridyl darstellt, und mit der weiteren Maßgabe, dass 5-Phenyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol ausgenommen ist.

[0020] Verbindungen der Formel I sind bevorzugt.

[0021] In einer anderen Ausführungsform stellen die Verbindungen der Formel I solche dar, worin die heterocyclische Gruppe R unsubstituiert ist oder durch einen Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Formyl, Chlor, Acetyl, Triisopropylsilyl oder tert-Butoxycarbonyl substituiert ist; und worin E_1 und E_2 unabhängig voneinander geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen oder Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen.

[0022] Eine noch weitere Ausführungsform stellen Verbindungen der Formel I dar, worin R 3-Pyridyl oder 3-Thienyl darstellt; E_1 α-Cumyl darstellt; und E_2 tert-Octyl darstellt.

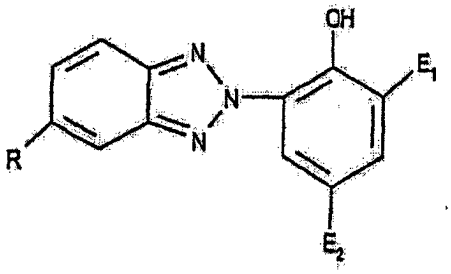
[0023] Eine weitere Ausführungsform stellen die Verbindungen der Formel I dar, worin R eine Arylgruppe darstellt, die darstellt Phenyl, 2-Naphthyl, 3-Biphenylyl, 4-Biphenylyl, 9-Phenanthryl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 3,5-Ditrifluormethylphenyl, 4-Cyanophenyl, 3-Methylphenyl, 3-Isopropylphenyl, 3-Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 3-Bromphenyl, 3-Iodphenyl, 3-Methoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 3-Benzyloxyphenyl, 3-Hydroxyphenyl, 3-Hydroxymethylphenyl, 3-Thiomethylphenyl, 3-Brommethylphenyl, 3-Cyanophenyl, 3-Vinylphenyl, 3-Acetylphenyl, 3-Aminophenyl, 3-Acetamidophenyl, 3-Formylphenyl, 3-Isothiocyanophenyl, 2-Ethylphenyl, 2-Cyanophenyl, 2-Acetylphenyl, 2-Brommethylphenyl, 2-Bromphenyl, 2-Vinylphenyl, 2-Aminophenyl, 2-Hydroxyphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 2-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-Formylphenyl, 2-Methylphenyl, 4-n-Butylphenyl, 4-n-Nonylphenyl, 4-Methoxycarbonylphenyl, 4-Cyanomethylphenyl, 4-Aminomethylphenyl, 4-Isobutylphenyl, 4-Iodphenyl, 4-Thioethylphenyl, 4-Brommethylphenyl, 4-Benzyloxyphenyl, 4-Acetylphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Hydroxyphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 4-Aminophenyl, 4-n-Amylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Hydroxymethylphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-Vinylphenyl, 4-Formylphenyl, 4-Carboxyphenyl, 4-Thiomethylphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Fluorphenyl, 4-Bromphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Dibromphenyl, 3,5-Difluorphenyl, 3-Chlor-4-fluorphenyl, 3,4-Difluorphenyl, 3-Amino-4-methylphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 3-Hydroxy-4-methylphenyl, 3-Amino-4-methylphenyl, 3-Fluor-4-bromphenyl oder 3-Fluor-4-formylphenyl, und worin E_1 und E_2 unabhängig voneinander geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen oder Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt, oder E_1 zusätzlich Phenyl darstellt.

[0024] Eine noch weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellen Verbindungen der Formel II dar, worin R eine Arylgruppe wie oben definiert darstellt und T eine unmittelbare Bindung, 1,4-Phenylen oder 2,5-Di-n-hexyl-1,4-phenylen darstellt und worin E_1 und E_2 unabhängig voneinander ein geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen oder Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen.

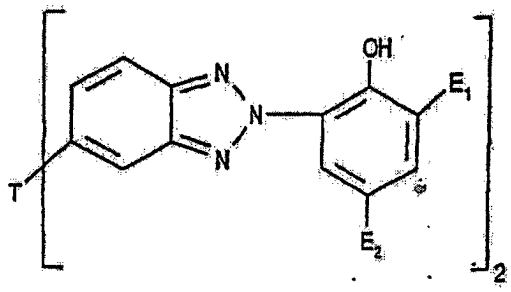
[0025] Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I oder II, worin R eine Arylgruppe darstellt, die Phenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 3,5-Di-trifluormethylphenyl, 4-Cyanophenyl, 4-Methoxyphenyl oder 1,1'-Biphenyl-4-ylphenyl darstellt, T 1,4-Phenylen darstellt, E_1 Phenyl oder α-Cumyl darstellt, und E_2 tert-Butyl oder tert-Octyl darstellt.

[0026] Am bevorzugtesten sind Verbindungen der Formel I, worin R eine Arylgruppe darstellt, die Phenyl oder 4-Trifluormethylphenyl darstellt; E_1 α-Cumyl darstellt; und E_2 tert-Octyl darstellt.

[0027] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Herstellungsmethode der vorliegenden Verbindungen der Formel I oder II



(I)



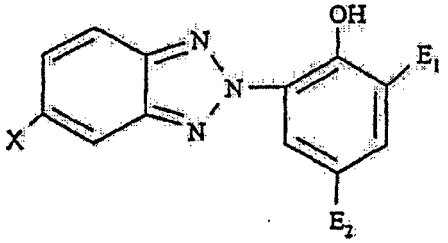
(II)

worin R, T, E_1 und E_2 wie in Anspruch 1 definiert sind, durch die Reaktion einer Arylboronsäure oder -ester der Formel III oder IV

$$R\text{-}B(OR_1)(OR_2) \quad \text{(III)}$$

$$(R_2O)(R_1O)B\text{-}T\text{-}B(OR_1)(OR_2) \quad \text{(IV)}$$

worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellen, oder R_1 und R_2 gemeinsam Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen;
mit einem 5-substituierten Benzotriazol der Formel V



(V)

worin X Halogen oder Tosylat darstellt, in Anwesenheit einer wirksamen Menge eines Palladium-(II)-Katalysators zwischen 10 und 100°C.

[0028] Bevorzugt stellt X Brom oder Iod dar.

[0029] Typischerweise ist die Menge des Palladiumkatalysators von 0,01 bis 10 Mol-%, bevorzugter 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf die molare Menge der Verbindung III oder IV.

[0030] Bevorzugt wird die Reaktion in der zusätzlichen Anwesenheit eines Liganden ausgeführt.

[0031] Wenn ein Ligand verwendet wird, stellt der Ligand Triphenylphosphin, 2-(Di-tert-butylphosphino)-biphenyl, 1,1'-Bis-[2,4,8,10-tetrakis-(tert-butyl)-dibenzo-[d,f]-[1,3,2]-dioxaphosphepin-6-yl]-ferrocen, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit oder 2,2',2''-Nitrilo-[triethyl-tris-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)-phosphit] dar.

[0032] Am bevorzugtesten stellt der Ligand Triphenylphosphin dar.

[0033] Wenn ein Ligand verwendet wird, wird dieser bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 30 Mol-%, bevorzugter 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf die molare Menge der Verbindung III oder IV zugegeben.

[0034] Das Verfahren wird bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 50 bis 95°C ausgeführt.

[0035] Bei einer Ausführung der Erfindung wird ein wasserfreies Verfahren verwendet mit Dioxan als Lö-

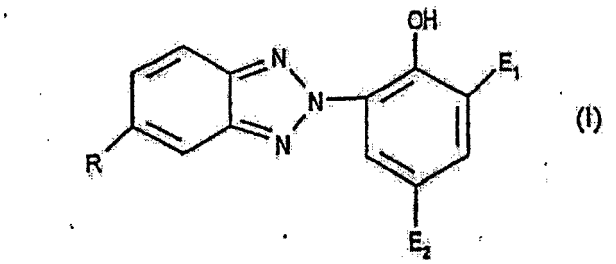
sungsmittel und Kaliumfluorid als Base; oder das Verfahren kann durchgeführt werden unter Verwendung von n-Propanol oder Isopropanol als Lösungsmittel mit einer geringen Menge Wasser und wässrigem Natriumcarbonat als Base.

[0036] Wenn irgendein R_1 bis R_3 oder irgendein E_1 bis E_3 Alkyl darstellt, stellen solche Gruppen gerade oder verzweigte Ketten, zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, tert-Octyl, Lauryl, Undecyl, tert-Dodecyl, Tridecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und Eicosyl dar;
wenn irgendeiner der besagten Reste Alkenyl darstellt, stellen solche Gruppen zum Beispiel Allyl, Methallyl, 2-n-Hexenyl, 4-n-Octenyl oder Oleyl dar;
wenn irgendeiner der Reste Cycloalkyl darstellt, stellen solche Gruppen zum Beispiel Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl oder Cyclododecyl dar;
wenn irgendeiner der besagten Reste Phenylalkyl darstellt, stellen solche Gruppen zum Beispiel Benzyl, α-Phenethyl, 2-Phenethyl, α-Methylbenzyl oder α,α-Dimethylbenzyl dar;
und wenn irgendeiner der besagten Reste Aryl darstellt, stellen diese zum Beispiel Phenyl, α-Naphthyl oder β-Naphthyl dar, oder wenn sie durch Alkyl substituiert sind, zum Beispiel Tolyl und Xylyl dar.

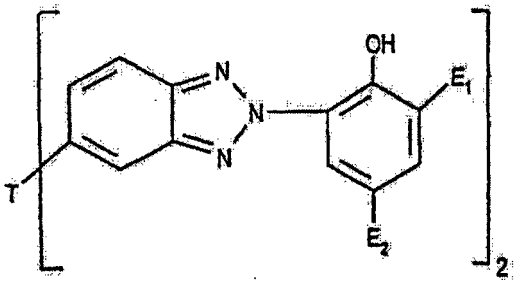
[0037] Wenn Alkyl durch eine oder mehrere -O-Gruppen und/oder durch ein oder mehrere -OH substituiert ist, können diese Gruppen Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl darstellen oder sie können zum Beispiel $-(OCH_2CH_2)_wOH$ oder $-(OCH_2CH_2)_wOR_{21}$ darstellen, worin w 1 bis 12 darstellt und R_{21} Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt;
wenn irgendeiner der besagten Reste Halogen darstellt, stellen diese zum Beispiel Fluor, Chlor, Brom oder Iod dar;
wenn irgendeiner der besagten Reste Alkoxycarbonyl darstellt, stellen diese zum Beispiel Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, Octyloxycarbonyl oder Dodecyloxycarbonyl dar;
wenn irgendeiner der besagten Reste Alkoxy oder Aryloxy darstellt, weisen sie zum Beispiel die gleichen Alkyl- oder die gleichen Aryl-Definitionen wie oben ersichtlich auf.

[0038] Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Zusammensetzung, stabilisiert gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau, die umfasst

a) ein organisches Material, das thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau unterworfen ist, und
b) eine wirksame stabilisierende Menge einer Verbindung der Formel I oder II



(I)



(II)

worin
R eine heterocyclische Gruppe darstellt, die 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Furyl, 3-Furyl-, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Thianaphthenyl, 8-Chinolyl, 5-Indolyl, 2-Selenophenyl darstellt oder besagter Pyridyl-, Thienyl-, Furyl-, Pyrrolyl-, Thianaphthenyl-, Chinolyl-, Indolyl- oder Selenophenylrest substituiert durch ein bis fünf Reste, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus geradkettigem oder verzweigtkettigem Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, R_3S-, R_3SO-, R_3SO_2, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Perfluoralkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Triisopropylsilyl, Formyl, Acetyl, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryloxy mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Sulfato oder Phosphato,

oder worin alle zwei Substituenten einen Benzolring mit dem Heteroarylrest, an den sie gebunden sind, bilden und
T Thien-2,5-diyl darstellt;
oder
R darstellt eine Arylgruppe, die Phenyl, Naphthyl, Biphenylyl, 9-Phenanthryl oder besagtes Phenyl, Naphthyl, Biphenylyl oder 9-Phenanthryl substituiert durch ein bis drei Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, R_3S-, R_3SO-, R_3SO_2, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Perfluoralkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryloxy mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkoxy mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Vinyl, Acetyl, Acetamido, Amino, Dialkylamino mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Formyl, Thioalkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Hydroxymethyl, Aminomethyl, Halogenmethyl, Sulfato, Phosphato, oder wobei alle zwei Subtituenten einen Benzolring mit dem Arylrest, an den sie gebunden sind, bilden, darstellt, und
T eine unmittelbare Bindung, 1,4-Phenylen oder besagtes Phenylen substituiert durch 1 oder 2 Reste Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt;
R_3 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt,
E_1 Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl, oder besagtes Phenyl oder besagtes Phenylalkyl substituiert an dem Phenylring durch 1 bis 4 Reste Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,
E_2 geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl, oder besagtes Phenyl oder besagtes Phenylalkyl substituiert an dem Phenylring durch 1 bis 3 Reste Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome, darstellt; oder E_2 Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiert durch einen oder mehrere -OH, $-OCOE_3$, $-NH_2$, $-NHCOE_3$ oder $-COOE_3$, oder Mischungen hiervon, darstellt; oder besagtes Alkyl oder besagtes Alkenyl unterbrochen durch ein oder mehrere -O-, das unsubstituiert oder durch ein oder mehrere -OH-Gruppen substituiert sein kann; worin E_3 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt, und worin besagtes Alkyl durch ein oder mehrere -O- unterbrochen sein kann und durch eine oder mehrere Gruppen -OH oder $-OR_{21}$ substituiert sein kann, worin R_{21} Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt.

[0039] Das organische Material stellt bevorzugt ein natürliches, semi-synthetisches oder synthetisches Polymer dar, wie ein thermoplastisches Polymer, oder es stellt ein Aufzeichnungsmaterial dar.

[0040] Im allgemeinen schließen Polymere, 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 auch Polymere von Cycloolefinen, zum Beispiel Cyclopenten oder Norbornen, Polyethylen (das optional vernetzt sein kann), zum Beispiel Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen mit niedriger Dichte (BLDPE).
Polyolefine, d. h. die Polymere von Monoolefinen, bevorzugt Polyethylen und Polypropylen, wie in dem vorhergehenden Absatz veranschaulicht, können durch unterschiedliche Methoden und insbesondere durch die folgenden hergestellt werden:
a) radikalische Polymerisation (normalerweise unter hohem Druck und erhöhter Temperatur);
b) katalytische Polymerisation unter Verwendung eines Katalysators, der normalerweise ein oder mehr als ein Metall der Gruppen IVb, Vb, VIb oder VIII des Periodensystems enthält. Diese Metalle weisen normalerweise einen oder mehr als einen Liganden, typischerweise Oxide, Halide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π- oder σ-koordiniert sein können, auf. Diese Metallkomplexe können in freier Form oder fixiert auf ein Substrat, typischerweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan-(III)-chlorid, Aluminium- oder Siliziumoxid vorliegen. Diese Katalysatoren können löslich oder unlöslich in dem Polymerisationsmedium sein. Die Katalysatoren können an sich in der Polymerisation verwendet werden oder weitere Aktivatoren können verwendet werden, typischerweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, besagte Metalle stellen Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa des Periodensystems dar. Die Aktivatoren können vorteilhaft mit weiteren Estern, Ethern, Amin- oder Silylethergruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocene oder
Single-Site-Katalysatoren (SSC) genannt.
2. Mischungen der unter 1) erwähnten Polymere, zum Beispiel Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (zum Beispiel PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen von unter-

schiedlichen Typen von Polyethylen (zum Beispiel LDPE/HDPE).
3. Copolymere von Monoolefinen und Diolefinen miteinander oder mit anderen Vinylmonomeren, zum Beispiel Ethylen/Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen hiervon mit Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE), Propylen/But-1-en-Copolymere, Propylen/Isobutylen-Copolymere, Ethylen/But-1-en-Copolymere, Ethylen/Hexen-Copolymere, Ethylen/Methylpenten-Copolymere, Ethylen/-Hepten-Copolymere, Ethylen/Octen-Copolymere, Propylen/Butadien-Copolymere, Isobutylen/Isopren-Copolymere, Ethylen/Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen/Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenmonoxid oder Ethylen/Acrylsäure-Copolymeren und deren Salze (Ionomere) sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und ein Dien wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethyliden-Norbornen; und Mischungen derartiger Copolymere untereinander und mit in 1) oben genannten Polymeren, zum Beispiel Polypropylen/Ethylenpropylen-Copolymeren, LDPE/Ethylenvinylacetat-Copolymeren (EVA), LDPE/Ethylenacrylsäure-Copolymeren (EAA), LLDPE/-EVA, LLDPE/EAA und alternierende oder Random-Polyalkylen/Kohlenmonoxid-Copolymere und Mischungen hiervon mit anderen Polymeren, zum Beispiel Polyamiden.
4. Kohlenwasserstoffharze (zum Beispiel C_5-C_9) einschließlich hydrogenierter Modifikationen hiervon (z. B. Klebrigmacher) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.
5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α-methylstyrol).
6. Copolymere von Styrol oder α-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, zum Beispiel Styrol/Butadien, Styrol/Acrylnitril, Styrol/Alkylmethacrylat, Styrol/Butadien/Alkylacrylat, Styrol/Butadien/Alkylmethacrylat, Styrol/Maleinanhydrid, Styrol/Acrylnitril/Methylacrylat; Mischungen von hoch-schlagzähen Styrolcopolymeren und einem anderen Polymer, zum Beispiel einem Polyacrylat, einem Dienpolymeren oder einem Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymeren; und Blockcopolymeren von Styrol wie Styrol/Butadien/Styrol, Styrol/Isopren/Styrol, Styrol/-Ethylen/Butylen/Styrol oder Styrol/Ethylen/Propylen/Styrol.
7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α-Methylstyrol, zum Beispiel Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymeren; 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 Mischungen hiervon mit den unter 6) aufgeführten Copolymeren, zum Beispiel den Copolymerenmischungen, die als ABS-, MBS- ASA- oder AES-Polymeren bekannt sind.
8. Halogen enthaltende Polymere wie Polychlorpren, chlorierter Kautschuk, chloriertes oder sulfochloriertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere von Halogen enthaltenden Vinylverbindungen, zum Beispiel Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, sowie Copolymere hiervon wie Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat oder Vinylidenchlorid/Vinylacetat-Copolymere.
9. Polymere, abgeleitet von α,β-ungesättigten Säuren und Derivaten hiervon wie Polyacrylaten und Polymethacrylaten; Polymethylmethacrylaten, Polyacrylamiden und Polyacrylnitrilen, mit Butylacrylat schlagzäh gemacht.
10. Copolymere der unter 9) erwähnten Monomeren miteinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, zum Beispiel Acrylnitril/Butadien-Copolymeren, Acrylnitril/Alkylacrylat-Copolymeren, Acrylnitril/Alkoxyalkylacrylat oder Acrylnitril/Vinylhalid-Copolymeren oder Acrylnitril/Alkylmethacrylat/Butadien-Terpolymeren.
11. Polymere, abgeleitet von ungesättigten Alkoholen und Aminen oder den Acylderivaten oder Acetalen hiervon, zum Beispiel Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylstearat, Polyvinylbenzoat, Polyvinylmaleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat oder Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit vorstehend unter 1) genannten Olefinen.
12. Homopolymere und Copolymere von cyclischen Ethern wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Copolymere hiervon mit Bisglycidylethern.
13. Polyacetale wie Polyoxymethylen und solche Polyoxymethylene, die Ethylenoxid als Comonomeres enthalten; Polyacetale modifiziert mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS.
14. Polyphenylenoxide und -sulfide und Mischungen von Polyphenylenoxiden mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.
15. Polyurethane, abgeleitet von Polyethern mit Hydroxylendgruppen, Polyestern oder Polybutadienen auf der einen Seite und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten auf der anderen, sowie Vorstufen hiervon.
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, aromatischen Polyamiden ausgehend von m-Xyloldiamin

und Adipinsäure; Polyamide hergestellt aus Hexamethylendiamin und Isophthal- oder/und Terephthalsäure und mit oder ohne einem Elastomer als Modifizierer, zum Beispiel Poly-2,4,4trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid; und auch Blockcopolymere der vorstehend erwähnten Polyamide mit Polyolefinen, Olefincopolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol; sowie auch Polyamide oder Copolyamide modifiziert mit EPDM oder ABS; und Polyamide kondensiert während des Verarbeitens (RIM-Polyamidsysteme).

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.

18. Polyester abgeleitet von Dicarbonsäuren und Diolen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen, zum Beispiel Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat und Polyhydroxybenzoaten, sowie auch Blockcopolyetherestern abgeleitet von Polyethern mit Hydroxylendgruppen; und auch Polyester modifiziert mit Polycarbonaten oder MBS.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Vernetzte Polymere abgeleitet von Aldehyden auf der einen Seite und Phenolen, Harnstoffen und Melaminen auf der anderen Seite, wie Phenol/Formaldehydharzen, Harnstoff/Formaldehydharzen und Melamin/Formaldehydharzen.

22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

23. Ungesättigte Polyesterharze abgeleitet von Copolyestern von gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und Vinylverbindungen wie Vernetzungsmitteln und auch Halogen enthaltenden Modifikationen hiervon mit geringer Entflammbarkeit.

24. Vernetzte Acrylharze abgeleitet von substituierten Acrylaten zum Beispiel Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten.

25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze vernetzt mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanat- oder Epoxyharzen.

26. Vernetzte Epoxyharze abgeleitet von Polyepoxiden, zum Beispiel von Bisglycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.

27. Natürliche Polymere wie Cellulose, Kautschuk, Gelatine und chemisch modifizierte homologe Derivate hiervon, zum Beispiel Celluloseacetaten, Cellulosepropionaten und Cellulosebutyraten, oder die Celluloseether wie Methylcellulose; sowie auch Kolophonium und dessen Derivate.

28. Blends der vorstehend erwähnten Polymere (Polyblends), zum Beispiel PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

29. Natürlich vorkommende und synthetisch-organische Materialien wie reine Monomerverbindungen oder Mischungen solcher Verbindungen, zum Beispiel Mineralöle, tierische und pflanzliche Fette, Öle und Wachse, oder Öle, Fette und Wachse basierend auf synthetischen Estern (z. B. Phthalaten, Adipaten, Phosphaten oder Trimellitaten) und auch Mischungen von synthetischen Estern mit Mineralölen in jedem Gewichtsverhältnis, typischerweise solche, die als Spinnzusammensetzung verwendet werden, als auch wässrige Emulsionen von solchen Materialien.

30. Wässrige Emulsionen von natürlichem oder synthetischem Kautschuk, z. B. Naturlatex oder Latices aus carboxylierten Styrol/Butadien-Copolymeren.

31. Polysiloxane wie die weichen, hydrophilen Polysiloxane beschrieben zum Beispiel in US-Patent Nr. 4 259 467; und die harten Polyorganosiloxane beschrieben zum Beispiel in US-Patent Nr. 4 355 147.

32. Polyketimine in Kombination mit ungesättigten Acrylpolyacetoacetatharzen oder mit ungesättigten Acrylharzen. Die ungesättigten Acrylharze schließen die Urethanacrylate, Polyetheracrylate, Vinyl- oder Acrylcopolymeren mit angehängten ungesättigten Gruppen und die acrylierten Melamine ein. Die Polyketimine werden von Polyaminen und Ketonen in Anwesenheit eines sauren Katalysators hergestellt.

33. Durch Strahlung härtbare Zusammensetzungen enthaltend ethylenisch ungesättigte Monomere oder Oligomere und ein mehrfach ungesättigtes aliphatisches Oligomer.

34. Epoxymelaminharze wie lichtstabile Epoxyharze, vernetzt durch ein Epoxyfunktionelles co-verethertes hochfestes Melaminharz wie LSE-4103 (Monsanto).

[0041] Im allgemeinen werden die Verbindungen der vorliegenden Erfindung in Mengen von etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-% der stabilisierten Zusammensetzung verwendet, obwohl dies abhängig von dem jeweiligen Substrat und der Anwendung variiert. Ein vorteilhafter Bereich ist von etwa 0,05 bis etwa 3%, und insbesondere 0,05 bis etwa 1%. Jedoch können einige Hochleistungsfilme oder in UV absorbierende Schichten von Laminaten, wie solche durch Koextrusion produzierte, von 5–15 Gew.-% der vorliegenden Verbindungen enthalten. Konzentrationen von 5–10 Gew.-% sind typisch in bestimmten Koextrusionsanwendungen.

[0042] Die Stabilisatoren der vorliegenden Erfindung können leicht zu jedem zweckmäßigen Zeitpunkt vor der Herstellung des daraus geformten Artikels in die organischen Polymeren durch herkömmliche Techniken eingearbeitet werden. Zum Beispiel kann der Stabilisator mit dem Polymer in trockener Pulverform gemischt werden oder eine Suspension oder Emulsion des Stabilisators kann mit einer Lösung, Suspension oder Emulsion des Polymers gemischt werden. Die sich ergebende stabilisierte Polymerzusammensetzung der Erfindung kann gegebenenfalls auch von etwa 0,01 bis etwa 5%, bevorzugt von etwa 0,025 bis etwa 2%, und insbesondere von etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-% der unterschiedlichen herkömmlichen Additiven, wie den oben aufgeführten Materialien oder Mischungen hiervon, enthalten.

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, zum Beispiel

2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol
2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol
2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol
2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol
2,6-Di-tert-butyl-4-i-butylphenol
2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol
2-(α-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol
2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol
2,4,6-Tri-cyclohexylphenol
2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol

1.2. Alkylierte Hydrochinone, zum Beispiel

2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol
2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon
2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon
2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol

1.3. Hydroxylierte Thiodiphenylether, zum Beispiel

2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)
2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol)
4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol)
4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol)

1.4. Alkyliden-bisphenole, zum Beispiel

2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)
2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol)
2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α-methylcyclohexyl)-phenol]
2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol)
2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol)
2,2'-Methylen-bis-[6-(α-methylbenzyl)-4-nonylphenol]
2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α-dimethylbenzyl)-4-nonylphenol]
2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)
2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)
2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol)
4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol)
4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol)
1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan
2,6-Di-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol
1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan
1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan
Ethylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat]
Di-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien
Di-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat.

1.5. Benzylverbindungen, zum Beispiel

1,3,5-Tri-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol
Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester
Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiolterephthalat
1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat
1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phoshorsäuredioctadecylester
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphorsäuremonoethylester, Calciumsalz

1.6. Acylaminophenole, zum Beispiel

4-Hydroxylaurinsäureanilid
4-Hydroxystearinsäureanilid
2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin
Octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbamat

1.7. Ester von β-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure

N,N'-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin
N,N'-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin

1.10. Diarylamine, zum Beispiel

[0043] Diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, 4,4'-Di-tert-octyl-diphenylamin, Reaktionsprodukt von N-Phenylbenzylamin und 2,4,4-Trimethylpenten, Reaktionsprodukt von Diphenylamin und 2,4,4-Trimethylpenten, Reaktionsprodukt von N-Phenyl-1-naphthylamin und 2,4,4-Trimethylpenten.

2. UV-Absorber und Lichtstabilisatoren

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, zum Beispiel

[0044] Die 5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert-butyl-, 5'-tert-Butyl-, 5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-, 5-Chlor-3',5'-di-tert-butyl-, 5-Chlor-3'-tert-butyl-5'-methyl-, 3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-, 4'-Octoxy, 3',5'-Di-tert-amyl-, 3',5'-Bis-(α,α-dimethylbenzyl)-, 3'-tert-Butyl-5'-(2-(omega-hydroxyocta-(ethylenoxy)-carbonyl-ethyl)-, 3'-Dodecyl-5'-methyl- und 3'-tert-Butyl-5'-(2-octyloxycarbonyl)-ethyl- und dodecylierte-5'-Methylderivate.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, zum Beispiel

[0045] die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxyderivate.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, zum Beispiel

[0046] Phenylsalicylat, 4-tert-Butylphenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoykesorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure, 2,4-Di-tert-butylphenylester und 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-hexadecylester.

2.4. Acrylate, zum Beispiel

[0047] α-Cyano-β,β-diphenylacrylsäure-ethylester oder -isooctylester, α-Carbomethoxyzimtsäuremethylester, α-Cyano-β-methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester oder -butylester, α-Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäuremethylester, N-(β-Carbomethoxy-β-cyanovinyl)-2-methylindolin.

2.5. Nickelverbindungen, zum Beispiel

[0048] Nickelkomplexe von 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol] wie der 1 : 1- oder 1 : 2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethano-

lamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalzen von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie Methyl-, Ethyl- oder Butylester, Nickelkomplexe von Ketoximen wie 2-Hydroxy-4-methylphenylundecylketoxim, Nickelkomplexe von 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazol, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderten Aminen, zum Beispiel

[0049] Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonsäure-bis-(1,2,2,6,6-pentanmethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt von N,N'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-nitriltriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetracarboxylat, 1,1'-(1,2-ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

2.7. Oxalsäurediamine, zum Beispiel

[0050] 4,4'-Di-octyloxyoxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und seine Mischung mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyloxanilid und Mischungen von ortho- und para-Methoxy- sowie von o- und p-ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

2.8. Hydroxyphenyl-s-triazine, zum Beispiel

[0051] 2,6-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-4-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazin, 2,6-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-4-(2,4-dihydroxyphenyl)-s-triazin; 2,4-Bis-(2,4-dihydroxyphenyl)-6-(4-chlorphenyl)-s-triazin; 2,4-Bis-[2-hydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-6-(4-chlorphenyl)-s-triazin; 2,4-Bis-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-6-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin; 2,4-Bis-[2-hydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-6-(4-bromphenyl)-s-triazin; 2,4-Bis-[2-hydroxy-4-(2-acetoxyethoxy)-phenyl]-6-(4-chlorphenyl)-s-triazin, 2,4-Bis-(2,4-dihydroxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin.

3. Metalldesaktivatoren, zum Beispiel

[0052] N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-Salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-benzylidenoxalsäuredihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, zum Beispiel

[0053] Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Tri-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Di-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Di-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Di-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbittriphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-diphenylylendiphosphonit.

5. Verbindungen die Peroxid zerstören, zum Beispiel

[0054] Ester von β-Thiodipropionsäure, zum Beispiel die Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol oder das Zinksalz von 2-Mercaptobenzimidazol, Zinkdibutyldithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrittetrakis-(β-dodecylmercapto)-propionat.

6. Hydroxylamine, zum Beispiel

[0055] 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 hydrogeniertem Talgamin.

7. Nitrone, zum Beispiel

[0056] N-Benzyl-alpha-phenylnitron, N-Ethyl-alpha-methylnitron, N-Octyl-alpha-heptylnitron, N-Lauryl-alpha-undecylnitron, N-Tetradecyl-alpha-tridecylnitron, N-Hexadecyl-alpha-pentadecylnitron, N-Octadecyl-alpha-heptadecylnitron, N-Hexadecyl-alpha-heptadecylnitron, N-Octadecyl-alpha-pentadecylnitron, N-Heptadecyl-alpha-heptadecylnitron, N-octadecyl-alpha-hexadecylnitron, Nitron abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylamin abgeleitet von hydrogeniertem Talgamin.

8. Aminoxide, zum Beispiel

[0057] Tridecylaminoxid, Tridodecylaminoxid, Trihexadecylaminoxid, Tri-(C_{12}-C_{14}-alkyl)-aminoxid, Tri-(C_{16}-C_{18}-alkyl)-aminoxid, Tri-(C_{20}-C_{22}-alkyl)-aminoxid, Di-(C_{12}-C_{14}-alkyl)-methylaminoxid, Di-(C_{16}-C_{18}-alkyl)-methylaminoxid, Di-(C_{20}-C_{22}-alkyl)-methylaminoxid, Di-(talgalkyl)-methylaminoxid, Di-(Kokos-alkyl)-methylaminoxid.

9. Polyamidstabilisatoren, zum Beispiel

[0058] Kupfersalze in Kombination mit Iodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salzen von zweiwertigem Mangan.

10. Basische Co-Stabilisatoren, zum Beispiel

[0059] Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoffderivate, Hydrazinderivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze höherer Fettsäuren wie zum Beispiel Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat und K-Palmitat, Antimonpyrokatecholat oder Zinkpyrokatecholat.

11. Kernbildner, zum Beispiel

[0060] 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure.

12. Füllstoffe und verstärkende Mittel, zum Beispiel

[0061] Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hyroxide, Rußschwarz, Graphit.

[0062] 13. Andere Additive, zum Beispiel Weichmacher, Schmiermittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammschutzmittel, antistatische Mittel, Blähmittel und Schwefelsynergisten wie Dilaurylthiodipropionat oder Distearylthiodipropionat.

[0063] 14. Benzofurane und Indolinone, zum Beispiel solche, die in US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 oder US-A-5 175 312 beschrieben sind, 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.

[0064] Die Co-Stabilisatoren, mit Ausnahme der unter 13. aufgeführten Benzofuranone, werden zum Beispiel in Konzentrationen von 0,01 bis 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials zugegeben.

[0065] Weitere bevorzugte Zusammensetzungen umfassen, zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b), weitere Additive, insbesondere phenolische Antioxidantien, Lichtstabilisatoren oder Verfahrensstabilisatoren.

[0066] Insbesondere bevorzugte Additive stellen phenolische Antioxidantien (Punkt 1 der Liste), sterisch gehinderte Amine (Punkt 2.6 der Liste), Phosphite und Phosphonite (Punkt 4 der Liste), UV-Absorber (Punkt 2 der Liste) und Peroxid-zerstörende Verbindungen (Punkt 5 der Liste) dar.

[0067] Zusätzliche Additive (Stabilisatoren), die auch insbesondere bevorzugt sind, stellen Benzofuran-2-one, wie zum Beispiel in US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 oder US-A-5 175 312 beschrieben, dar.

[0068] 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, Thiodiethylen-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-Benzol, 3,6-Dioxaoctamethylen-bis-(3-methyl-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol, 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, Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 1-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-3,5-di-(octylthio)-s-triazin, N,N'-Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamid), Calcium-bis-(ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat), Ethylen-bis-[3,3-di-(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-butyrat], Octyl-3,5-di-tertbutyl-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.

[0069] Ein am meisten bevorzugtes phenolisches Antioxidans stellt dar Neopentantetrayl-tetrakis-(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-kresol oder 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol).

[0070] 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-triaza-spiro-[4.5]-decan-2,4-dion, Tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-nitriltriacetat, 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'-Hexamethylenbis-(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin), Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis-(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 1,2-Dibromethan, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butantetracarboxylat, Tetrakis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butantetracarboxylat, Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylen-bis-(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, gemischtes [2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl/β,β,β',-Tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5.5]-undecan)-diethyl]-1,2,3,4-butantetracarboxylat, gemischtes [1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl/β,β,β',β'-Tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecan)-diethyl]-1,2,3,4-butantetracarboxylat, Octamethylen-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-carboxylat), 4,4'-Ethylen-bis-(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-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-hexamethylen-[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, Bis-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)]-sebacat; eine Mischung 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; 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; Bis-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-adipat; Bis-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-glutarat; Bis-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-succinat; eine Mischung von Bis-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-glutarat und Bis-[1-(hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-succinat; 1-(4-Octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)-2-octadecanoyloxy-2-methylpropan; 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[9-(methoxycarbonyl)-nonanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxycarbonyl)-pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[3-(methoxycarbonyl)-propionyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxycarbonyl)-butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; Kondensationsprodukt von 4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Hexamethylendiisocyanat und mit Methoxyendgruppen; Kondensationsprodukt von 4-Hydroxy-1-(2-hydroxyethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Hexamethylendiisocyanat und mit

Methoxyendgruppen; und das Kondensationsprodukt von 4-Hydroxy-1-(2-hydroxy-1-phenethoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Hexamethylendiisocyanat und mit Methoxyendgruppen.

[0071] Eine am bevorzugtesten gehinderte Aminverbindung stellt dar 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-octylamino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylen-bis-(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-hydroxy-piperidin, Poly-[6-tert-octylamino-s-triazin-2,4-diyl]-[2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-imino-hexamethylen-[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, oder 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

[0072] Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, die zusätzlich eine wirksame stabilisierende Menge zumindest eines Co-Additiv-Stabilisators ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den phenolischen Antioxidantien, Metallstearaten, Metalloxiden, organischen Phosphorverbindungen, Furanon-Antioxidantien, Hydroxylaminen, UV-Absorbern, nicht NOR-gehinderten Aminen, NOR-gehinderten Aminen und Mischungen hiervon, enthält. Beispiele sind oben gegeben.

[0073] Die vorliegende Zusammensetzung kann zusätzlich einen weiteren UV-Absorber ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzotriazolen, den s-Triazinen, den Oxaniliden, den Salicylaten, den Hydroxybenzophenonen, den Benzoaten und den α-Cyanacrylaten enthalten. Beispiele sind oben gegeben.

[0074] Insbesondere kann die vorliegende Zusammensetzung zusätzlich eine wirksam stabilisierende Menge zumindest eines weiteren 2-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazols enthalten; eines weiteren Tris-aryl-s-triazins; oder eines gehinderten Amins oder Mischungen hiervon.

[0075] Bevorzugt ist das 2-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol;
2-[2-Hydroxy-3,5-di-(α,α-dimethylbenzyl)-phenyl]-2H-benzotriazol;
2-[2-Hydroxy-3-(α,α-dimethylbenzyl)-5-tert-octylphenyl]-2H-benzotriazol;
2-{2-Hydroxy-3-tert-butyl-5-[2-(omega-hydroxy-octa-(ethylenoxy)-carbonyl)-ethyl]-phenyl}-2H-benzotriazol;
5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol;
5-Chlor-2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol;
2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol; und
2-{2-Hydroxy-3-tert-butyl-5-[2-(octyloxy)-carbonyl)-ethyl]-phenyl}-2H-benzotriazol;

[0076] Vorzugsweise wird das andere Tris-aryl-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-/tri-decyloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]-s-triazin;
2,4-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-6-[2-hydroxy-4-(3-nonyloxy(bezeichnet eine Mischung von Octyloxy-, Nonyloxy- und Decyloxygruppen)-2-hydroxypropyloxy)-5-α-cumylphenyl]-s-triazin.; und
2,4-Bis-(biphenylyl)-6-[2-hydroxy-4-(3-nonyloxy(bezeichnet eine Mischung von Octyloxy-, Nonyloxy- und Decyloxygruppen)-2-hydroxypropyloxy)-phenyl]-s-triazin.

[0077] Die vorliegenden Verbindungen werden oftmals zusammen einem oder mehreren co-additiven Stabilisatoren verwendet, worin der co-additive Stabilisator ein gehindertes phenolisches Antioxidans darstellt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Neopentantetrayltetrakis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 1,2-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; oder ist ein organischer Phosphorstabilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-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'-Ethyliden-bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-fluorphos-

phit und 2-Butyl-2-ethylpropan-1,3-diyl-2,4,6-tri-tert-butylphenylphosphit; oder ist 5,7-Di-tert-butyl-3-(3,4-dimethylphenyl)-2H-benzofuran-2-on; oder ist N,N-Dialkylhydroxylamin hergestellt aus der direkten Oxidation von N,N-Di-(hydrogeniertes Talg)-amin; oder ist ein gehindertes Amin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, das Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, 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'-Hexamethylen-bis-(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin, das Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis-(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin, das Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis-(amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl-octadecanoat, 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, 2,2'-Ethylen-bis-{[2,4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-butylamino-s-triazin-6-yl]-aminotrimethylenamino}, 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 terminiert 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; oder ein weiteres N-Hydrocarbyloxy-substituiertes, gehindertes Amin 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, 1-Cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-octadecanoat, 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)-butyl-amino]-s-triazin-6-yl}-3,3'-ethylendiiminodipropylamin und 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; oder ein Hydroxy-substituiertes N-Hydrocarbyloxy-substituiertes, gehindertes Amin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bis-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)]-sebacat; einer Mischung aus 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; 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; Bis-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-adipat; Bis-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-glutarat; Bis-[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-succinat; einer Mischung 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; 1-(4-Octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)-2-octadecanoyloxy-2-methylpropan; 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[9-(methoxycarbonyl)-nonanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[5-(methoxycarbonyl)-pentanoyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[3-(methoxycarbonyl)-propionyloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-[4-(methoxycarbonyl)-butyryloxy]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; oder einem UV-Absorber ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-(2-Hydroxy-3,5-di-α-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-amylphenyl)-2H-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, 2,4-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-s-triazin, 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 terminiert mit 2,4-Bis-(dibutylamino)-s-triazin-6-yl, 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; oder Mischungen hiervon.

[0078] Bevorzugt stellt der co-additive Stabilisator dar Neopentantetrayltetrakis-(3,5-di-tert-butyl)-4-hydroxyhydrocinnamat, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, N,N-Dialkylhydroxylamin, hergestellt aus einer direkten Oxidation von N,N-Di-(hydrogeniertem Talg)-amin, 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, dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis-(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin, dem

Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis-(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin, dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis-(amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-morpholino-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 terminiert 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, 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 terminiert mit 2,4-Bis-(dibutylamino)-s-triazin-6-yl, oder dem Kondensationsprodukt von 2-Morpholino-4,6-dichlor-s-triazin mit N,N'-Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-1,6-hexandiamin.

[0079] Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, worin Komponente (a) ein thermoplastisches Polyolefin, Polyester, Polyesterurethan, Polyetherurethan oder eine auf Wasser basierende Beschichtung darstellt.

[0080] Insbesondere bevorzugt ist eine Zusammensetzung, worin die Komponente (a) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem thermoplastischen Polyolefin, Polypropylen, Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen mittlerer Dichte, Polyethylen hoher Dichte, linearen Polyethylen niedriger Dichte, Poly-(buten-1), Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, Ethylen/-Propylen-Copolymere, Copolymeren von Ethylen oder Propylen mit anderen alpha-Olefinen, Copolymeren von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Copolymeren von Acrylnitril und Styrol die schlagzäh gemacht wurden mit Ethylen-Propylen-Kautschuk oder Ethylen/-Propylen/alpha-Olefin-Kautschuk oder Butylacrylatkautschuk, Blends von ABS und Polycarbonat, Blends von ABS und Poly-(vinylchlorid) (PVC), Poly-(vinylchlorid), Copolymeren von Styrol und Butadien (HIPS), Copolymeren von Styrol und Butadien, die ebenfalls Ethylen-Propylen-Kautschuk oder Ethylen/Propylen/alpha-Olefin-Kautschuk oder Butylacrylatkautschuk, thermoplastische Elastomere und thermoplastische Vulkanisate enthalten.

[0081] Bevorzugter ist eine Zusammensetzung, worin die Komponente (a) ein Polyolefin, Polycarbonat, ein Polystyrol, ABS, ein Nylon (Polyamid), ein Polyester, ein Polyurethan, ein Polyacrylat, ein Styrol-modifizierter Kautschuk, Poly-(vinylchlorid), Poly-(vinylbutyral), Polyacetat (Polyoxymethylen), oder andere Blends oder Copolymere wie Poly-(ethylen/1,4-cyclohexylendimethylenterephthalat) PETG oder ein Ethylen/Acrylsäure-Copolymeres oder Salze hiervon (ein Ionomeres) darstellt.

[0082] Am bevorzugtesten stellt das Polymer ein Polyester wie Poly-(ethylenterephthalat), Poly-(butylenterephthalat), oder Poly-(ethylennaphthalindicarboxylat), oder Poly-(ethylen/1,4-cyclohexylendimethylenterephthalat)- Copolymer PETG, ein Polyacrylat, ein Polyolefin oder ein Polycarbonat dar.

[0083] Bei einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt das organische Material ein Harz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem hitzehärtbaren Acrylmelaminharz, einem Acrylurethanharz, einem Epoxycarboxyharz, einem Silan-modifizierten Acrylmelamin, einem Acrylharz mit Carbamat-angehängten Gruppen, vernetzt mit Melamin oder einem Acrylpolyolharz vernetzt mit Melamin enthaltend Carbamatgruppen dar.

[0084] Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, die einen stabilisierten Einbrennlack darstellt, worin die Komponente (a) ein säurekatalysiertes Harz basierend auf heiß vernetzbarem Acryl-, Acrylmelamin-, Polyester-, Polyurethan-, Polyamid- oder Alkydharz darstellt.

[0085] Bei einer weiteren Ausführungsform stellt das Harz ein hitzehärtbares Acrylmelaminharz oder ein Acrylurethanharz dar.

[0086] Bei einer weiteren Ausführungsform stellt das Harz eine auf Wasser basierende Beschichtung dar.

[0087] Die Beschichtung ist bevorzugt ein Lacküberzug mit hohem Feststoffgehalt für industrielle Endbeschichtungen (Finishings) und bevorzugter stellt sie einen Endbeschichtungslacküberzug für Kraftfahrzeuge dar.

[0088] Die Alkydlackharze, die gegenüber der Einwirkung von Licht und Feuchtigkeit in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung stabilisiert werden können, stellen die herkömmlichen Einbrennlacke dar, die ins-

besondere für Kraftfahrzeugbeschichtungen (Kraftfahrzeug-Finishing-Lacke), zum Beispiel Lacke basierend auf Alkyd/Melamin-Harzen und Alkyd/Acryl/Melamin-Harzen (siehe H. Wagner und H. F. Sarx, "Lackkunstharze" (1977), Seiten 99–123) verwendet werden. Weitere Vernetzungsmittel schließen Glycourilharze, blockierte Isocyanate oder Epoxyharze ein.

[0089] Die in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung stabilisierten Lacke sind geeignet sowohl für metallische Finishing-Beschichtungen als auch feste Schattierungs-Finishings, insbesondere im Fall von Retusche-Finishings als auch unterschiedlichen Coil-Coating-Anwendungen. Die in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung stabilisierten Lacke werden bevorzugt in herkömmlicher Weise durch zwei Methoden aufgetragen, entweder durch die Einmal-Beschichtungsmethode oder durch die Doppel-Beschichtungsmethode. Bei der zweiten Methode wird zuerst die das Pigment enthaltende Grundierung und dann darüber eine Schutzschicht aus Klarlack aufgetragen.

[0090] Es ist auch zu erwähnen, dass die Verbindungen der vorliegenden Erfindung anwendbar sind in der Verwendung in nicht sauer katalysierten hitzehärtbaren Harzen wie Epoxy-, Epoxy-Polyester-, Vinyl-, Alkyd-, Acryl- oder Polyesterharzen, gegebenenfalls modifiziert mit Silikon, Isocyanaten oder Isocyanuraten. Die Epoxy- und Epoxy-Polyester-Harze sind mit herkömmlichen Vernetzungsmitteln vernetzt wie Säuren, Säureanhydriden, Aminen und dergleichen. Dem entsprechend kann das Epoxid verwendet werden als Vernetzungsmittel für verschiedene Acryl- oder Polyesterharzsysteme, die durch die Anwesenheit von reaktiven Gruppen in der Hauptstruktur modifiziert worden sind.

[0091] Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können, wenn sie in Zweischicht-Finishings verwendet werden, in die klare Beschichtung oder sowohl in die klare Beschichtung als auch in die pigmentierte Grundierung eingearbeitet werden.

[0092] Wenn wasserlösliche, wassermischbare oder wasserdispergierbare Beschichtungen gewünscht werden, werden Ammoniumsalze der in dem Harz anwesenden sauren Gruppen gebildet. Pulverbeschichtungszusammensetzungen können hergestellt werden durch Reaktion mit Glycidylmethacrylat mit ausgewählten Alkoholkomponenten.

[0093] Bei einer weiteren Ausführung der vorliegenden Erfindung stellt das organische Material ein Aufzeichnungsmaterial dar.

[0094] Die Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung sind für druckempfindliche Kopiersysteme, Fotokopiersysteme, die Mikrokapseln verwenden, hitzeempfindliche Kopiersysteme, fotografische Materialien und Tintenstrahldruck geeignet.

[0095] Die Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung unterscheiden sich durch eine unerwartete Verbesserung in der Qualität, insbesondere im Hinblick auf die Echtheit gegenüber Licht.

[0096] Die Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung weisen den für die jeweilige Verwendung bekannten Aufbau auf. Sie bestehen aus einem üblichen Träger, zum Beispiel Papier oder Plastikfilm, der mit einer oder mehreren Schichten beschichtet wurde. Abhängig von dem Materialtyp enthalten diese Schichten die geeigneten notwendigen Komponenten, im Fall von fotografischen Materialien zum Beispiel Silberhalogenidemulsionen, Farbstoffkuppler, Farbstoffe und dergleichen. Material, das insbesondere für das Tintenstrahldrucken geeignet ist, weist eine Schicht insbesondere für Tinte absorbierend auf einem üblichen Träger auf. Unbeschichtetes Papier kann auch für das Tintenstrahldrucken verwendet werden. In diesem Fall bildet das Papier zur gleichen Zeit das Trägermaterial und die Tinte absorbierende Schicht. Geeignete Materialien für den Tintenstrahldruck sind zum Beispiel in dem US-Patent Nr. 5 073 448 beschrieben, welches durch Bezugnahme hierin mit umfasst ist.

[0097] Das Aufzeichnungsmaterial kann auch durchsichtig sein, wie zum Beispiel im Fall von Projektionsfilmen.

[0098] Die Verbindungen der Formel I oder II können in das Papp-Material (carder material) so früh wie die Produktion des letzteren beginnt, eingearbeitet werden, bei der Herstellung von Papier wird es zum Beispiel dem Papierpulpe zugegeben. Eine zweite Auftragsmethode besteht darin, das Carder-Material mit einer wässrigen Lösung der Verbindungen der Formel I zu besprühen oder die Verbindungen zu der Beschichtungszusammensetzung zuzugeben.

[0099] Beschichtungszusammensetzungen, die für transparente Aufzeichnungsmaterialien geeignet für die Projektion vorgesehen sind, können keine Teilchen enthalten, die das Licht streuen, wie Pigmente und Füllstoffe.

[0100] Die Farbstoff-bindende Beschichtungszusammensetzung kann eine Anzahl von weiteren Additiven enthalten, zum Beispiel Antioxidantien, Lichtstabilisatoren (einschließlich auch UV-Absorber, die nicht in den Bereich der UV-Absorber dieser Erfindung fallen), Viskositätsverbesserer, Fluoreszenzaufheller, biozide und/oder antistatische Mittel.

[0101] Die Beschichtungszusammensetzung wird gewöhnlich wie folgt hergestellt: die wasserlöslichen Komponenten, zum Beispiel das Bindemittel, werden in Wasser gelöst und gemeinsam gerührt, die festen Komponenten, zum Beispiel Füllmittel und andere bereits beschriebene Additive, werden in diesem wässrigen Medium dispergiert; und die Dispergierung wird vorteilhaft mittels Vorrichtungen, zum Beispiel Ultraschallsystemen, Turbinenrührern, Homogenisatoren, Kolloidmühlen, Perlmühlen, Sandmühlen, Hochgeschwindigkeitsrührern und dergleichen, ausgeführt. Die Verbindungen der Formel I können einfach in die Beschichtungszusammensetzung eingearbeitet werden.

[0102] Das Aufzeichnungsmaterial gemäß dieser Erfindung enthält bevorzugt 1 bis 5000 mg/m^2, insbesondere 50–1200 mg/m^2 einer Verbindung der Formel I.

[0103] Wie bereits erwähnt umfasst das Aufzeichnungsmaterial gemäß der Erfindung ein breites Gebiet. Die Verbindungen der Formel I können zum Beispiel in druckempfindlichen Kopiersystemen angewandt werden. Sie können entweder in das Papier eingeführt werden, um die mikroverkapselte Farbstoffvorstufe dort vor Licht zu schützen oder in das Bindemittel der Entwicklungsschicht, um die dort gebildeten Farbstoffe zu schützen.

[0104] Fotokopiersysteme, die lichtempfindliche Mikrokapseln verwenden, die mittels Druck entwickelt werden, werden in den US-Patenten Nr. 4 416 966; 4 483 912; 4 352 200; 4 535 050; 4 535 463; 4 551 407; 4 562 137 und 4 608 330 beschrieben; und ebenfalls in EP-A-139 479; EP-A-162 664; EP-A-164 931; EP-A-237 024; EP-A-237 025 und EP-A-260 129. In all diesen Systemen können die Verbindungen in die Farbstoff-aufnehmende Schicht gegeben werden. Die Verbindungen können jedoch auch in die gebende Schicht, um die Farbbildner vor Licht zu schützen, gegeben werden.

[0105] Fotografische Materialien, die stabilisiert werden können, sind fotografische Farbstoffe und Schichten enthaltend solche Farbstoffe oder Vorstufen hiervon, zum Beispiel fotografisches Papier und Filme. Geeignete Materialien sind zum Beispiel in US-Patent Nr. 5 364 749 beschrieben, welches durch Bezugnahme hierin mit umfasst ist. Die Verbindungen der Formel I wirken hier als ein UV-Filter gegen elektrostatische Blitze. In farbfotografischen Materialien werden Kuppler und Farbstoffe auch gegen fotochemische Zersetzung geschützt.

[0106] Die vorliegenden Verbindungen können für alle Typen von farbfotografischen Materialien verwendet werden. Zum Beispiel können sie für Farbpapier, Farbumkehrpapier, direkt positives Farbmaterial, Farbnegativfilme, Farbpositivfilme, Farbumkehrfilme und dergleichen verwendet werden. Sie werden unter anderem bevorzugt für fotografisches Farbmaterial verwendet, das ein umkehrbares Substrat enthält oder Positive formt.

[0107] Farbfotogafische Aufzeichnungsmaterialien enthalten gewöhnlich auf einem Träger eine blau-empfindliche und/oder eine grün-empfindliche und/oder eine rot-empfindliche Silberhalogenid-Emulsionsschicht und sofern gewünscht eine Schutzschicht mit den vorliegenden Verbindungen, bevorzugt entweder in der grün-empfindlichen oder der rot-empfindlichen Schicht oder in einer Schicht zwischen der grün-empfindlichen und der rot-empfindlichen Schicht oder in einer Schicht auf der Oberseite der Silberhalogenid-Emulsionsschichten.

[0108] Die Verbindungen der Formel I können auch in Aufzeichnungsmaterialien basierend auf dem Prinzip der Fotopolymerisation, Fotoplastifizierung oder des Aufbrechens von Mikrokapseln angewendet werden, oder in Fällen, bei denen hitzeempfindliche und lichtempfindliche Diazoniumsalze, Leukofarbstoffe, die ein Oxidationsmittel aufweisen, oder Farbstofflactone, die Lewis-Säuren aufweisen, verwendet werden.

[0109] Des weiteren können die vorliegenden Verbindungen in Aufzeichnungsmaterialien für Farbstoff-Diffusionstransferdruck, thermischen Wachstransferdruck und Nicht-Matrixdruck angewendet werden und bei elektrostatischen, elektrografischen, elektrophoretischen, magnetogafischen und laserelektrofotogafischen Druckern und Pen-Plottern verwendet werden. Von den obigen werden Aufzeichnungsmaterialien für das Farbstoff-Diffusionstransferdrucken bevorzugt, zum Beispiel wie in EP-A-507 734 beschrieben.

[0110] Die vorliegenden Verbindungen können auch in Tinten wie für Tintenstrahldruck, zum Beispiel wie in US-Patent Nr. 5 098 477 beschrieben, welches durch Bezugnahme hierin mit umfasst ist, angewendet werden.

[0111] Die vorliegenden Verbindungen sind auch wirksam beim Schutz von in Kerzenwachs anwesenden Farbstoffen vor frühzeitigem Abbau und Schwund.

[0112] Die vorliegenden Verbindungen der Formel I sind auch in Solarfilmen, optischen Filmen und anderen laminierten Strukturen verwendeten Klebstoffen gegenüber dem nachteiligen Effekt von ultraviolettem Licht und Ultraviolettstrahlung nützlich.

[0113] Die Verbindungen dieser Erfindung weisen, wenn sie in einer stabilisierten Zusammensetzung anwesend sind, eine überlegene hydrolytische Stabilität, Handhabungs- und Lagerungsstabilität als auch gute Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Extrahierbarkeit auf.

[0114] Die Vorgehensweise, um die vorliegenden Verbindungen herzustellen, ist im Stand der Technik beschrieben. Die um die vorliegenden Verbindungen herzustellen benötigten Zwischenprodukte sind im Handel weit verbreitet.

[0115] Die vorliegenden Benzotriazole sind durch herkömmliche Methoden zur Herstellung solcher Verbindungen hergestellt. Die gewöhnliche Vorgehensweise bezieht die Diazotisierung eines substituierten o-Nitroanilins gefolgt von der Kupplung des entstandenen Diazoniumsalzes mit einem substituierten Phenol und Reduktion des Azobenzol-Zwischenprodukts zu dem entsprechenden gewünschten Benzotriazol mit ein. Die Ausgangsmaterialien für diese Benzotriazole sind im Handel weit verbreitet und können durch normale Methoden der organischen Synthese hergestellt werden.

[0116] Während die vorliegenden Benzotriazole mit ihrer verbesserten Haltbarkeit insbesondere für Kraftfahrzeug-Beschichtungsanwendungen geeignet sind, ist auch daran zu denken, dass sie auch insbesondere in anderen Anwendungen, bei denen ihre verbesserte Haltbarkeit erforderlich ist, wie in Solarfilmen und dergleichen, verwendbar sind.

[0117] Die vorliegende Erfindung betrifft auch Kerzenwachszusammensetzungen, die umfassen
(a) weißes und geruchloses, weißes und duftendes, gefärbtes und geruchloses, gefärbtes und duftendes, getauchtes und geruchloses oder getauchtes und duftendes Kerzenwachs, und
(b) eine wirksam stabilisierende Menge eines Benzotriazols der Formel I oder II, wie oben beschrieben, allein oder in Kombination mit einem gehinderten Amin.

[0118] Eine wirksame Menge eines Benzotriazols allein oder plus dem gehinderten Amin in dem Kerzenwachs stellen 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, und am bevorzugtesten 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Wachs dar. Wenn eine Kombination von Benzotriazol und gehindertem Amin verwendet wird, stellt das Gewichtsverhältnis von Benzotriazol zu gehindertem Amin 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 4 : 1 bis 1 : 4, am bevorzugtesten 2 : 1 bis 1 : 2, bezogen auf das Kerzenwachs dar.

[0119] Es sollte bemerkt werden, dass Kerzen eine Menge unterschiedlicher Komponenten enthalten. Die Grundmaterialien können aus den folgenden genommen werden:
Paraffinwachs,
natürliche Öle,
Polyamid plus Fettsäure/Ester,
Fettsäuren wie Stearin,
Trübungsmittel,
Bienenwachs,
Glyceride plus oxidiertem Wachs,
Alkohole, und
Ethylenoligomere.

[0120] Kerzen können auch eine Anzahl von Additiven wie die folgenden enthalten:
Formtrennmittel,
Aromen,
Insekten abweisende Mittel oder Insektizide,
Härtungsmittel,
Kristallmodifikatoren,

Klärmittel,
Mittel zur Verminderung von Flackern,
Farbstoffe,
Flammpunkt-regulierende Mittel,
Ziehfähigkeitsverbesserer,
Gelbildner,
Extrusionshilfen, und
Wirbelverminderer.

[0121] Jede der verschiedenen Komponenten ist dahingehend zu verstehen, dass sie die Eigenschaften der Kerze kontrollieren oder modifizieren, um ein sauberes Brennen zu gewährleisten, Tunnelbildungen zu vermindern, ein einheitliches Schmelzen zu unterstützen, und dergleichen. Die Färbemittel und Aromen dienen offensichtlich dazu, die geeignete Farbe, Duft oder einen anderen ästhetischen Reiz zu erzeugen.

[0122] Die transparenten Gelkerzen, die wie durchsichtiges Glas aussehen, jedoch wie eine klassische Kerze brennen, gewinnen zunehmend an Bedeutung. Diese Gelkerzen enthalten gewöhnlich, wie in US-Patent Nr. 5 879 694 im Detail diskutiert, dessen relevanten Teile durch Bezugnahme hier mit umfasst sind, ein Copolymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Triblock-, Radialblock-, Diblock- oder Multiblock-Copolymer, das sich klassisch aus mindestens zwei thermodynamisch inkompatiblen Segmenten enthaltend sowohl harte wie auch weiche Segmente zusammensetzt. KRATON® (Shell Chemical Co.), das aus Blocksegmenten von Styrolmonomer-Einheiten und Kautschukmonomer- oder -comonomer-Einheiten besteht, ist typisch für solche Blockcopolymere. Die am meisten vorhandene Struktur, die in KRATON® D-Serien gefunden wird, stellt einen linearen ABA-Block mit Styrol-Butadien-Styrol (SBS) oder Styrol-Isopren-Styrol (SIS) dar.

[0123] Kerzen können auch andere Stabilisatoren wie phenolische Antioxidantien, Phosphite, Hydroxylamine und dergleichen, insbesondere phenolische Antioxidantien wie oben beschrieben, enthalten.

[0124] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung stellt eine Verbindung dar, die ein 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol darstellt.

[0125] Die folgenden Beispiele dienen nur zur Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

5-(3-Pyridyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0126] Ein Kolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer und einer inerten Atmosphäre mit einem Firestone®-Ventil, enthaltend eine Mischung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (2,6 g, 0,005 Mol), Pyridin-3-boronpropandiolcyclischer Ester (0,86 g, 0,00525 Mol) und 200 ml n-Propanol wird evakuiert und dreimal mit Stickstoff gefüllt. Zu dieser Mischung wird Palladium-(II)-diacetat (0,045 g, 0,0002 Mol), Triphenylphosphin (0,157 g, 0,0006 Mol), 3 ml 2 M Natriumcarbonat (0,64 g, 0,012 Mol) und 5 ml Wasser zugegeben. Der Kolben wird dann evakuiert und dreimal mit Stickstoff gefüllt. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 91°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei 91°C gehalten und dann auf Raumtemperatur gekühlt. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt und der Rückstand wird zwischen Diethylether (200 ml) und Wasser (100 ml) aufgeteilt. Die organische Phase wird abgetrennt und auf einander folgend mit 5%igem wässrigen Natriumbicarbonat (100 ml) ungesättigter wässriger Natriumchloridlösung (100 ml) extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und die leicht flüchtigen Anteile unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird durch Trockensäulen-Flash-Chromatographie (Toluol-Eluent gefolgt von Ethylacetat-Eluent; Kieselgel) gereinigt, um 2,14 g (82,6% Ausbeute) eines hellgelben Feststoffs zu ergeben. Schmelzpunkt bei 126–128°C.
Analyse:
Berechnet für $C_{34}H_{38}N_4O$: C 78,73; H 7,38; N 10,80
Gefunden: C 78,39; H 7,36; N 10,50.
^{1}HNMR ($CDCl_3$): δ 0,86 (s, 9H); 1,45 (s, 6H); 1,79 (s, 2H); 1,92 (s, 6H); 6,75 (dd, 1H); 7,06 (dd, 1H); 7,12 (t, 1H); 7,27 (t, 2H); 7,29 (Multiplett, 1H); 7,44 (d, 1H); 7,48 (d, 1H); 7,49 (d, 2H); 7,73 (d, 1H); 8,53 (Multiplett, 1H); 8,68 (d, 1H); 8,88 (d, 1H); 11,63 (s, 1H).

Beispiel 2

5-(3-Thienyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0127] Der Vorgehensweise von Beispiel 1 folgend wird unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (5,21 g, 0,01 Mol), Thiophen-3-boronsäure (1,34 g, 0,0105 Mol), 250 ml n-Propanol, Palladium-(II)-diacetat (0,090 g, 0,0004 Mol), Triphenylphosphin (0,315 g, 0,0012 Mol), 6 ml 2 M Natriumcarbonat (1,27 g, 0,012 Mol) und 5 ml Wasser hergestellt. Der Rückstand wird durch Trockensäulen-Flash-Chromatographie (Toluol-Eluent) gereinigt, gefolgt durch Auskristallisieren aus Heptan, um 4,12 g (78,6% Ausbeute) der Titelverbindung als einen hellgelben Feststoff zu ergeben. Schmelzpunkt bei 147–149°C.
Analyse:
Berechnet für $C_{33}H_{37}N_3OS$: C 75,68; H 7,12; N 8,02; S 6,12
Gefunden: C 75,81; H 6,98; N 7,99; S 6,04
^{1}HNMR ($CDCl_3$): δ 0,84 (s, 9H): 1,52 (s, 6H); 1,82 (s, 6H); 1,86 (s, 2H); 7,16 7,32 (überlappendes m, 5H); 7,45 (dd, 1H); 7,48 (dd, 1H); 7,56 (dd, 1H); 7,63 (d, 1H); 7,73 (dd, 1H); 7,87 (d, 1H); 8,02 (d, 1H); 8,34 (d, 1H); 11,38 (s, 1H).

Beispiele 3–26

[0128] Der allgemeinen Vorgehensweise von Beispiel 1 folgend wird unter Verwendung des Ausgangs-Zwischenprodukts 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol und ausgewählte heterocyclische Boronsäuren oder Dimethylester hiervon wie in der nachstehenden Tabelle aufgeführt in Anwesenheit eines Palladium-(II)-diacetatkatalysators das entsprechende 5-Heteroaryl-substituierte Benzotriazol hergestellt.

Beispiel	Heteroarylboronsäure (Ester)	2-(2-Hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol substituiert an der 5-Position des Benzolrings
3	3-Pyridyl	3-Pyridyl
4	3-Pyridyl (Dimethyl)	3-Pyridyl
5	4-Pyridyl	4-Pyridyl
6	5-Methoxy-3-pyridyl	5-Methoxy-3-pyridyl
7	2-Furyl	2-Furyl

8	3-Formyl-2-furyl	3-Formyl-2-furyl
9	4-Methyl-2-furyl	4-Methyl-2-furyl
10	3-Furyl	3-Furyl
11	2-Thienyl	2-Thienyl
12	5-Brom-2-thienyl	5-Brom-2-thienyl
13	3-Formyl-2-thienyl	3-Formyl-2-thienyl
14	5-Formyl-2-thienyl	5-Formyl-2-thienyl
15	5-Methyl-2-thienyl	5-Methyl-2-thienyl
16	5-Acetyl-2-thienyl	5-Acetyl-2-thienyl
17	5-Chlor-2-thienyl	5-Chlor-2-thienyl
18	2-Formyl-3-thienyl	2-Formyl-3-thienyl
19	1-Triisopropylsilyl-3-pyrrolyl	1-Triisopropylsilyl-3-pyrrolyl
20	1-tert-Butoxycarbonyl-2-pyrrolyl	1-tert-Butoxycarbonyl-2-pyrrolyl
21	5-Indolyl	5-Indolyl
22	8-Chinolyl	8-Chinolyl
23	3-Thianaphthenyl	3-Thianaphthenyl
24	2-Selenophenyl	2-Selenophenyl
25	2,4-Dibenzyloxy-5-pyrimidyl	2,4-Dibenzyloxy-5-pyrimidyl
26	2,4-Dimethoxy-5-pyrimidyl	2,4-Dimethoxy-5-pyrimidyl

Beispiel 27

2,5-Bis-[2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol-5-yl]-thiophen

[0129] Wenn der allgemeinen Vorgehensweise von Beispiel 1 unter Verwendung des Ausgangs-Zwischenprodukts 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol und Thiophen-2,5-diboronsäure gefolgt wird, wird die Titelverbindung hergestellt.

Beispiel 28

5-Phenyl-2-(2-hydroxy-3-phenyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

(A) 3-Nitro-4-acetamido-1,1'-biphenyl

[0130] Zu einer Mischung von 4-Acetamido-1,1'-biphenyl (21,1 g, 0,1 Mol) und 150 ml Essig säureanhydrid, zwischen 8°C und 13°C gehalten, wird langsam tropfenweise während 32 Minuten 12,7 ml 70% Salpetersäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wird zu einer 600 ml Mischung von Wasser und Eis zugegeben und das sich ergebende Präzipitat wird durch Filtration gesammelt. Der Filterkuchen wird mit Wasser gewaschen und der Rückstand aus Methanol (800 ml) umkristallisiert, um 23,6 g der Titelverbindung als einen gelben kristallinen Feststoff bei 129–132°C schmelzend zu ergeben.

(B) 3-Nitro-4-amino-1,1'-biphenyl

[0131] Eine Mischung von Kaliumhydroxid (2,5 g), 3-Nitro-4-acetamido-1,1'-biphenyl (23,5 g), hergestellt in (A) oben, Wasser (6 ml) und Ethanol (12 ml) wird 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gekühlt und dann in 300 ml einer Mischung von Wasser und Eis gegossen. Der Feststoff wird durch Filtration gesammelt und das Rohprodukt wird aus Methanol (800 ml) umkristallisiert, um 14,1 g der Titelverbindung als einen orangen Feststoff bei 170–172°C schmelzend zu ergeben.

(C) 4-Phenyl-2-nitrobenzoldiazoniumhydrogensulfat

[0132] Zu 70 ml Schwefelsäure bei 10°C wird portionsweise Natriumnitrit (7 g, 0,1 Mol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 20°C erwärmt, um das ganze Natriumnitrit zu lösen und dann auf 15°C gekühlt. Zu der Reaktionsmischung wird 30 Minuten eine Suspension von 3-Nitro-4-amino-1,1'-biphenyl (7,33 g, 0,034 Mol), hergestellt in (B) oben, in 60 ml Essigsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde bei 10°C gerührt und dann wird die Reaktionsmischung zu 500 ml Diethylether zugegeben. Eine exotherme Reaktion tritt auf. Die Mischung wird 1 Stunde gerührt, der gebildete Feststoff wird durch Filtration hinter einem Sicherheitsschild entfernt und mit Diethylether gewaschen, um 16,2 g der Titelverbindung als einen gelben Feststoff zu ergeben. Die Feststoffe werden 1,5 Stunden bei 20°C unter Vakuum getrocknet und in einem Kühlschrank in einem Polyethylenbehälter bis zum späteren Gebrauch gelagert.
Analyse: IR (nujol) υ 1650 (N=N), 2250 (N_2^+) cm^{-1}.

(D) 2-Hydroxy-2'-nitro-3,4'-diphenyl-5-tert-octylazobenzol

[0133] Zu einer Lösung von Natriumhydroxid (12 g, 0,3 Mol) und 2-Phenyl-4-tert-octylphenol (14,1 g, 0,05 Mol) in 150 ml Methanol, gehalten bei 0–5°C, wird portionsweise während 1,25 Stunden 4-Phenyl-2-nitrobenzoldiazoniumhydrogensulfat (30,6 g, 0,065 Mol), hergestellt in (C) oben, zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei 0–5°C gerührt. Xylol (200 ml) wird zu der Reaktionsmischung zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Wasser (4 × 200 ml) extrahiert. Die organische Phase wird filtriert und das Lösungsmittel durch Destillation unter einer Stickstoffatmosphäre entfernt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie (90 : 10 Heptan : Ethylacetat-Eluent) gereinigt, um 6,56 g der Titelverbindung als eine viskose dunkelrote Flüssigkeit zu ergeben.

(E) 5-Phenyl-2-(2-hydroxy-3-phenyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0134] Zu einer Lösung von Natriumhydroxid (6 g, 0,15 Mol) in 8 ml Wasser wird 2-Hydroxy-2'-nitro-3,4'-diphenyl-5-tert-octylazobenzol (6,56 g), hergestellt in (D) oben, zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt und dann wird Formamidinsulfinsäure (10,8 g, 0,1 Mol) portionsweise während 20 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss 1,5 Stunden erhitzt, zu der gekühlten Reaktionsmischung werden 200 ml Wasser zugegeben und das Ethanol wird unter Vakuum entfernt. Die Reaktionsmischung wird auf pH 4 mit Salzsäure eingestellt. Die sich ergebende Mischung wird zweimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird dann unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aufeinander folgend aus einer Mischung von Wasser und Methanol und dann Petrolether auskristallisiert, um die Titelverbindung als einen weißen Feststoff bei 123–125°C schmelzend zu ergeben.

Beispiel 29

5-(4-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0135] Dieses Beispiel erläutert die Verwendung von n-Propanol als Lösungsmittel und Triphenylphosphin als einem Liganden in der Suzuki-Reaktion, um die vorliegende Verbindung herzustellen.

[0136] Ein Kolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer und einer inerten Atmosphäre mit einem FIRESTONE®-Ventil, enthaltend eine Mischung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tertoctyl)-phenyl)-2H-benzotriazol (5,21 g, 0,01 Mol), 4-Trifluormethylphenylboronsäure (1,99 g, 0,0105 Mol) und 250 ml n-Propanol wird evakuiert und dreimal mit Stickstoff gefüllt. Zu dieser Mischung wird dann Palladium-(II)-diacetat (0,090 g, 0,0004 Mol), Triphenylphosphin (0,315 g, 0,0012 Mol), 6 ml 2 M Natriumcarbonat (1,27 g, 0,012 Mol) und 10 ml Wasser zugegeben. Der Kolben wird dann evakuiert und dreimal mit Stickstoff gefüllt. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 85°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird 4 Stunden bei 85°C erhitzt und man läßt sie dann auf Raumtemperatur abkühlen. Das Lösungs-

mittel wird unter Vakuum entfernt und der Rückstand wird zwischen Diethylether (250 ml) und Wasser (100 ml) aufgeteilt. Die organische Phase wird abgetrennt und aufeinander folgend mit 5% wässrigem Natriumbicarbonat (100 ml) und gesättigtem wässrigen Natriumchlorid (100 ml) extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und die leicht flüchtigen Anteile werden unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Isopropanol (250 ml) auskristallisiert, um 3,59 g (61% Ausbeute) eines hellgelben Feststoffs zu ergeben. Eine analytische Probe wird durch Auflösen des Produkts in Toluol(25 ml) und Behandeln der sich ergebenden Lösung mit aktivierter Kohle, gefolgt von einer Chromatographie (Kieselgel; Ethylacetat-Eluent) hergestellt, um 2,87 g der Titelverbindung als einen blassgelben Feststoff zu ergeben. Eine weitere Reinigung wird durch Sublimation bewirkt, um ein Produkt, schmelzend bei 146–147,5°C, zu ergeben.
^{1}HNMR ($CDCl_3$; 499.8494 MHz): δ 0,84 (s, 9H); 1,52 (s, 6H); 1,83 (s, 6H); 1,86 (s, 2H); 7,15–7,30 (überlappende Multipletts, 5H); 7,65 (d, 1H); 7,69 (d, 1H); 7,77 (Multiplett, 4H); 7,96 (d, 1H); 8,05 (d, 1H); 8,36 (d, 1H); 11,33 (s, 1H);
^{19}FNMR ($CDCl_3$; 282.3300 MHz) δ –69,04;
Analyse:
Berechnet für $C_{36}H_{38}F_3N_3O$: C 73,82; H 6,54; N 7,17;
Gefunden: C 73,82; H 6,46; N 7,07.

Beispiel 30

5-(4-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0137] Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung von Isopropanol als Lösungsmittel und Triphenylphosphin als einem Liganden in der Suzuki-Reaktion, um die vorliegende Verbindung zu ergeben.

[0138] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octyl)-phenyl)-2H-benzotriazol (1,04 g, 0,002 Mol), 4-Trifluormethylphenylboronsäure (0,40 g, 0,0021 Mol), Palladium-(II)-diacetat (0,045 g, 0,0002 Mol), Triphenylphosphin (0,160 g, 0,0006 Mol), 1,2 ml 2 M Natriumcarbonat (0,25 g, 0,0024 Mol), 2 ml Wasser und 50 ml Isopropanol bei 79°C für 5 Stunden, um 0,97 g (83% Ausbeute) der Titelverbindung als einen Feststoff identisch zu dem in Beispiel 29 hergestellten zu ergeben.

Beispiel 31

5-(4-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0139] Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel, 2-(Di-tert-butylphosphino)-biphenyl als einem Liganden und Kaliumfluorid anstelle von Natriumcarbonat in der Suzuki-Reaktion, um die vorliegende Verbindung zu ergeben.

[0140] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (1,04 g, 0,002 Mol), 4-Trifluormethylphenylboronsäure (0,57 g, 0,003 Mol), Palladium-(II)-diacetat (0,045 g, 0,0002 Mol), 2-(Di-tert-butylphosphino)-biphenyl (0,119 g, 0,0004 Mol), Kaliumfluorid (0,34 g, 0,0006 Mol) und 30 ml Dioxan bei 67°C für 1,25 Stunden, um 0,46 g (39% Ausbeute) der Titelverbindung als einen Feststoff identisch zu dem in Beispiel 29 hergestellten zu ergeben.

Beispiel 32

5-(4-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0141] Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel, 1,1'-Bis-[2,4,8,10-tetrakis-(tert-butyl)-dibenzo-[d,f]-[1,3,2]-dioxaphosphepin-6-yl]-ferrocen als einen Liganden und Kaliumfluorid anstelle von Natriumcarbonat in der Suzuki-Reaktion, um die vorliegende Verbindung herzustellen.

[0142] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (1,04 g, 0,002 Mol), 4-Trifluormethylphenylboronsäure (0,57 g, 0,003 Mol), Palladium-(II)-diacetat (0,045 g, 0,0002 Mol), 1,1'-Bis-[2,4,8,10-Tetrakis-(tert-butyl)-dibenzo-[d,f]-[1,3,2]-dioxaphosphepin-6-yl]-ferrocen (0,425 g, 0,0004 Mol), Kaliumfluorid (0,34 g, 0,0006 Mol) und 30 ml Dioxan bei 67°C für 1,25 Stunden, um 0,84 g (72% Ausbeute; Trockensäulen-Chromatographie; 9 : 1 Heptan : Ethylacetat-Eluent) der Titelverbindung als einen Feststoff identisch zu dem in Beispiel 29 hergestellten zu ergeben.

Beispiel 33

5-(3-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0143] Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung von Isopropanol als Lösungsmittel und Triphenylphosphin als einem Liganden in der Suzuki-Reaktion, um die vorliegende Verbindung herzustellen.

[0144] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (1,04 g, 0,002 Mol), 3-Trifluormethylphenylboronsäure (0,40 g, 0,0021 Mol), Palladium-(II)-diacetat (0,045 g, 0,0002 Mol), Triphenylphosphin (0,160 g, 0,0006 Mol), 1,2 ml 2 M Natriumcarbonat (0,25 g, 0,0024 Mol), 2 ml Wasser und 50 ml Isopropanol bei 79°C für 5 Stunden. Der Rest wird aus Isopropanol (20 ml) umkristallisiert, gefolgt von Chromatographie (saures Aluminium; 9 : 1 Heptan : Ethylacetat-Eluent), um 0,80 g (68% Ausbeute) der Titelverbindung als hellgelben Feststoff, schmelzend bei 138–139,5°C, zu ergeben.
^{1}HNMR ($CDCl_3$; 499.8494 MHz): δ 0,81 (s, 9H); 1,52 (s, 6H); 1,83 (s, 6H); 1,86 (s, 2H); 7,15–7,32 (überlappende Multipletts, 5H); 7,62 (dd, 1H); 7,64 (d, 1H); 7,67 (d, 1H); 7,69 (dd, 1H); 7,84 (d, 1H); 7,91 (unaufgelöstes d, 1H); 7,95 (d, 1H); 8,05 (d, 1H); 8,36 (d, 1H); 11,33 (s, 1H);
^{19}FNMR ($CDCl_3$; 282.3300 MHz) δ –69,04;
MS (DIP) m/z 585 (M^+)
Analyse:
Berechnet für $C_{36}H_{34}F_3N_3O$: C 73,82; H 6,54; N 7,17;
Gefunden: C 73,48; H 6,46; N 6,92.

Beispiel 34

5-(3-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0145] Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung von n-Propanol als Lösungsmittel und Triphenylphosphin als einem Liganden in der Suzuki-Reaktion, um die vorliegende Verbindung herzustellen.

[0146] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (5,21 g, 0,01 Mol), 3-Trifluormethylphenylboronsäure (1,99 g, 0,0105 Mol), Palladium-(II)-diacetat (0,090 g, 0,0004 Mol), Triphenylphosphin (0,315 g, 0,0012 Mol), 6 ml 2 M Natriumcarbonat (1,27 g, 0,012 Mol), 10 ml Wasser und 250 ml n-Propanol bei 84°C für 3,5 Stunden, um 5,17 g (88% Ausbeute) der Titelverbindung als einen Feststoff identisch zu dem in Beispiel 33 hergestellten zu ergeben.

Beispiel 35

5-(2-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0147] Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung von Isopropanol als Lösungsmittel und Triphenylphosphin als einem Liganden in der Suzuki-Reaktion, um die vorliegende Verbindung herzustellen.

[0148] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (2,60 g, 0,005 Mol), 2-Trifluormethylphenylboronsäure (0,997 g, 0,00525 Mol), Palladium-(II)-diacetat (0,045 g, 0,0002 Mol), Triphenylphosphin (0,157 g, 0,0006 Mol), 3 ml 2 M Natriumcarbonat (0,64 g, 0,006 Mol), 5 ml Wasser und 200 ml n-Propanol bei 91°C für 2 Stunden. Der Rückstand wird durch Chromatographie (Toluol-Eluent) gereinigt, gefolgt durch eine Umkristallisation aus Isopropanol (50 ml), um 1,85 g (63% Ausbeute) der Titelverbindung als einen gelben Feststoff, schmelzend bei 133,5–136°C, zu ergeben.
^{1}HNMR ($CDCl_3$; 499.8494 MHz): δ 0,84 (s, 9H); 1,52 (s, 6H); 1,83 (s, 6H); 1,86 (s, 2H); 7,15–7,32 (überlappende Multipletts, 5H); 7,40 (überlappendes d, 2H); 7,53 (dd, 1H); 7,61 (dd, 1H); 7,64 (d, 1H); 7,80 (Multiplett, 2H); 7,88 (d, 1H); 8,36 (d, 1H); 11,35 (s, 1H);
^{19}FNMR ($CDCl_3$; 282.3300 MHz) δ –63,4;
MS (DIP) m/z 585 (M^+)

Beispiel 36

5-Phenyl-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

(A) 2-Hydroxy-2'-nitro-3-α-cumyl-4'-phenyl-5-tert-octylazobenzol

[0149] Der Vorgehensweise von Beispiel 28 (D) folgend unter Verwendung von Natriumhydroxid (4 g, 0,1 Mol), Methanol (100 ml), 4-Phenyl-2-nitrobenzoldiazoniumhydrogensulfat (16 g, 0,034 Mol und 2-α-Cumyl-4-tert-octylphenol (8,1 g, 0,028 Mol), um die Titelverbindung als einen dunkelroten Feststoff, schmelzend bei 176–179°C, zu ergeben.

(B) 5-Phenyl-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0150] Der Vorgehensweise von Beispiel 28 (E) folgend unter Verwendung von Natriumhydroxid (4 g, 0,1 Mol), 5 ml Wasser, 2-Hydroxy-2'-nitro-3-α-cumyl-4'-phenyl-5-tert-octylazobenzol (4 g, 0,0072 Mol) und Formamidinsulfinsäure (6,5 g, 0,06 Mol), um die Titelverbindung als einen blassgelben, kristallinen Feststoff, schmelzend bei 137–139°C, zu ergeben.
^{1}HNMR ($CDCl_3$): δ 0,84 (s, 9H); 1,52 (s, 6H); 1,83 (s, 6H); 1,86 (s, 2H); 7,15–7,32 (überlappende Multipletts, 5H); 7,41 (t, 1H); 7,50 (dd, 2H); 7,63 (d, 1H); 7,67 (d, 2H); 7,71 (dd, 1H); 7,92 (d, 1H); 8,01 (d, 1H); 8,35 (d, 1h); 11,41 (s, 1H).
Analyse:
Berechnet für $C_{35}H_{39}N_3O$: C 81,20; H 7,59; N 8,12;
Gefunden: C 80,97; H 7,54; N 8,07.

Beispiel 37

5-Phenyl-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0151] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (5,21 g, 0,01 Mol), Phenylboronsäure (1,28 g, 0,0105 Mol), Palladium-(II)-diacetat (0,090 g, 0,0004 Mol), Triphenylphosphin (0,315 g, 0,0012 Mol), 6 ml 2 M Natriumcarbonat (1,27 g, 0,012 Mol), 10 ml Wasser und 250 ml Isopropanol bei 84°C für 3,5 Stunden. Die Titelverbindung wird als Feststoff erhalten, der identisch ist demjenigen des Beispiels 26.

Beispiel 38

5-(3,5-Di-trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0152] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (1,04 g, 0,002 Mol), 3,5-Di-trifluormethylphenylboronsäure (0,54 g, 0,0021 Mol), Palladium-(II)-diacetat (0,045 g, 0,0002 Mol), Triphenylphosphin (0,160 g, 0,0006 Mol), 1,2 ml 2 M Natriumcarbonat (0,25 g, 0,0024 Mol), 2 ml Wasser und 50 ml Isopropanol bei 79°C für 5 Stunden. Der Rückstand wird durch schrittweise Umkristallisation aus Isopropanol (20 ml) und Acetonitril (10 ml) gereinigt, um 0,44 g (34% Ausbeute) der Titelverbindung als hellgelben Feststoff, schmelzend bei 79–81°C, zu ergeben.
^{1}HNMR ($CDCl_3$; 499.8494 MHz): δ 0,84 (s, 9H); 1,52 (s, 6H); 1,83 (s, 6H); 1,86 (s, 2H); 7,16–7,32 (überlappende Multipletts, 5H); 7,66 (d, 1H); 7,69 (dd, 1H); 7,92 (d, 1H); 8,00 (d, 1H); 8,09 (d, 2H); 8,10 (d, 1H); 8,36 (d, 1H); 11,25 (s, 1H);
^{19}FNMR ($CDCl_3$; 282.3300 MHz) δ –69,4;
Analyse:
Berechnet für $C_{37}H_{37}F_6N_3O$: C 67,98; H 5,71; N 6,43;
Gefunden: C 67,66; H 5,66; N 6,34.

Beispiel 39

5-(1,1'-Biphenyl-4-yl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0153] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (1,04 g, 0,002 Mol), (1,1'-Biphenyl-4-yl)-boronsäure (0,42 g, 0,0021 Mol), Palladium-(II)-diacetat (0,045 g, 0,0002 Mol), Triphenylphosphin (0,160 g, 0,0006 Mol), 1,2 ml 2 M Natriumcarbonat (0,25 g, 0,0024 Mol), 2 ml Wasser und 50 ml Isopropanol bei 79°C für 5 Stunden. Der Rückstand

wird durch schrittweise Umkristallisation aus Toluol (10 ml) und Ethylacetat (100 ml) und Heptan (10 ml) gereinigt, um 0,46 g (39% Ausbeute) der Titelverbindung als cremefarbenen Feststoff, schmelzend bei 181–183°C, zu ergeben.
^{1}HNMR ($CDCl_3$; 499.8494 MHz): δ 0,84 (s, 9H); 1,53 (s, 6H); 1,83 (s, 6H); 1,86 (s, 2H); 7,13–7,32 (überlappende Multipletts, 5H); 7,39 (t, 1H); 7,49 (dd, 2H); 7,63 (d, 1H); 7,67 (d, 2H); 7,75 (m, 4H); 7,76 (dd, 1H); 7,93 (d, 1H); 8,07 (d, 1H), 8,36 (d, 1H); 11,40 (s, 1H);
Analyse:
Berechnet für $C_{41}H_{43}F_3N_3O$: C 82,93; H 7,30; N 7,08;
Gefunden: C 83,12; H 7,23; N 6,88.

Beispiel 40

5-(4-Cyanophenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0154] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (1,04 g, 0,002 Mol), 4-Cyanophenylboronsäure (0,42 g, 0,0021 Mol), Palladium-(II)-diacetat (0,045 g, 0,0002 Mol), Triphenylphosphin (0,160 g, 0,0006 Mol), 1,2 ml 2 M Natriumcarbonat (0,25 g, 0,0024 Mol), 2 ml Wasser und 50 ml Isopropanol bei 79°C für 5 Stunden. Der Rückstand wird gereinigt durch Umkristallisation aus Heptan gefolgt durch Trockensäulen-Chromatographie (9 : 1 Heptan : Ethylacetat-Eluent), um 0,18 g (17% Ausbeute) der Titelverbindung als hellgelben, kristallinen Feststoff, schmelzend bei 163–164,5°C, zu ergeben.
^{1}HNMR ($CDCl_3$; 499.8494 MHz): δ 0,84 (s, 9H); 1,52 (s, 6H); 1,83 (s, 6H); 1,86 (s, 2H); 7,15–7,32 (überlappende Multipletts, 5H); 7,65 (d, 1H); 7,67 (dd, 1H); 7,76 (d, 2H); 7,79 (d, 2H); 7,97 (d, 1H); 8,05 (d, 1H); 8,35 (d, 1H); 11,30 (s, 1H);
MS (DIP) m/z 542 (M^+)
Analyse:
Berechnet für $C_{36}H_{38}N_4O$: C 79,67; H 7,06; N 10,32;
Gefunden: C 79,79; H 7,12; N 10,19.

Beispiel 41

5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0155] Diese Verbindung stellt ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung der vorliegenden Verbindungen mittels der Suzuki-Reaktion durch Reaktion mit unterschiedlichen Arylboronsäuren oder -estern dar.

(A) 2-Hydroxy-2'-nitro-3-α-cumyl-4'-brom-5-tert-octylazobenzol

[0156] Diazotierung und Kupplung: 96% Schwefelsäure (243 g) wird in einen 2 l-Mantelreaktor gegeben und die innere Temperatur wird auf 20°C eingestellt. 40% (Gew./Gew.) Nitrosylschwefelsäure (335,4 g in Schwefelsäure, 1,06 Mol) wird über einen Zugabetrichter, die interne Temperatur unter 20°C haltend, zugegeben. Am Ende dieser Verdünnungsstufe wird die Lösung auf 0°C gekühlt und 217 g 92,1% reines 4-Brom-2-nitroanilin (0,921 Mol) wird portionsweise die interne Temperatur zwischen 15–20°C haltend, zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 5 Stunden gerührt. Wasser (674 g) wird über einen Zeitraum von 2 Stunden, während die interne Temperatur bei 0–5°C gehalten wird, zugegeben. Die Lösung wird durch einen Grobtrichter filtriert und bei 0°C gelagert. Die Titration der Diazolösung zeigt eine Schwefelsäure-Gehaltsbestimmung von 31,8% und eine Diazo-Gehaltsbestimmung von 17,9% (eine Ausbeute von 86,2% Diazoverbindung basierend auf dem 4-Brom-2-nitroanilin).

[0157] In einen 1 l-Mantelreaktor wird 94,9 g 96% reines 2-α-Cumyl-4-tert-octylphenol (0,281 Mol) und 249,5 g Xylol gefolgt von 4,1 g HOSTAPUR® SAS 93 gegeben. Die Mischung wird bei 28°C gelöst und die Temperatur dabei belassen. Die oben hergestellte Diazoniumsalzlösung (723 g, 0,397 Mol) wird zu dieser Lösung während eines Zeitraums von 6 Stunden zugegeben. Am Ende des Zugabezeitraums wird die Überleitungsleitung mit 10,8 g Wasser gewaschen und die Reaktionsmischung wird weitere 30 Minuten gerührt. Die Reaktionstemperatur wird auf 60°C erhöht und das Rühren gestoppt. Die Mischung wird in zwei Phasen, die getrennt werden, getrennt. 370,3 g einer Xylollösung von 2-Hydroxy-2'-nitro-3-α-cumyl-4'-phenyl-5-tert-octylazobenzol wird erhalten. Das Xylol wird unter Vakuum entfernt und Methanol zugegeben, um das Produkt zu kristallisieren.
^{1}HNMR ($CDCl_3$; 499.8494 MHz): δ 0,83 (s, 9H); 1,44 (s, 6H); 1,78 (s, 2H); 1,79 (s, 6H); 7,13–7,28 (überlappende Multipletts, 5H); 7,62 (d, 1H); 7,68 (d, 1H); 7,79 (dd, 1H); 7,85 (d, 1H); 8,19 (d, 1H); 12,94 (s, 1H).

(B) 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl-2H-benzotriazol

[0158] Zu 2-Butanol (200 ml) und Natriumhydroxid (4,8 g, 0,1203 Mol) bei 94°C in einem 2 l-Mantelreaktor wird tropfenweise eine Lösung von 2-Hydroxy-2'-nitro-3-α-cumyl-4'-phenyl-5-tert-octylazobenzol (24,4 g, 0,043 Mol) und 2,3-Dichlor-1,4-Naphthochinon (1,14 g, 0,005 Mol) in Methylethylketon (60 ml) während eines Zeitraums von 1,5 Stunden gegeben, während die Temperatur der Reaktionsmischung über 90°C gehalten wird. Wasser und Methylethylketon destillieren während dieses Zeitraums ab. Nachdem die Reaktionsmischung für 1 Stunde bei etwa 90°C gehalten wurde, ist die Reduktion abgeschlossen, wie dies durch eine mittels HPLC getestete Probe ersichtlich ist. Die Reaktionsmischung wird auf 30°C gekühlt und 31 ml 30%ige Schwefelsäure wird auf einmal zugegeben. Nach weiterem Kühlen auf 5°C präzipitiert das Produkt gemeinsam mit einer Mischung von Salzen. Das Präzipitat wird durch Filtration isoliert und von den Salzen durch wiederholtes Waschen mit Wasser befreit. Organische Verunreinigungen werden durch Waschen mit 200 ml kaltem Methanol entfernt. Die Titelverbindung wird nach Trocknen in einer Ausbeute von 73% (16,4 g) als ein leicht beiger Feststoff, schmelzend bei 113–117°C, erhalten.
Analyse:
Berechnet für $C_{29}H_{34}BrN_3O$: C 66,92; H 6,58; N 8,07; Br 15,35;
Gefunden: C 67,01; H 6,35; N 8,09; Br 15,04.
^{1}HNMR ($CDCl_3$; 499.8494 MHz): δ 0,83 (s, 9H); 1,51 (s, 6H); 1,81 (s, 6H); 1,85 (s, 2H); 7,15–7,30 (überlappende Multipletts, 5H); 7,51 (dd, 1H); 7,64 (d, 1H); 7,75 (d, 1H); 8,04 (d, 1H); 8,31 (d, 1H); 11,15 (s, 1H).

Beispiel 42

5-(4-Methoxyphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol

[0159] Der Vergehensweise des Beispiels 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (1,56 g, 0,0105 Mol), 4-Methoxyphenylboronsäure (1,56 g, 0,0105 Mol), Palladium-(II)-diacetat (0,090 g, 0,0004 Mol), Triphenylphosphin (0,315 g, 0,0012 Mol), 6 ml 2 M Natriumcarbonat (1,27 g, 0,0012 Mol), 10 ml Wasser und 250 ml Isopropanol bei 90,5°C für 1 Stunde. Der Rückstand wird durch Trockensäulen-Flash-Chromatographie (Toluol-Eluent) und Auskristallisation aus Heptan (2 ×) gereinigt, um 2,00 g (36,5% Ausbeute) der Titelverbindung als leicht gelbe Kristalle bei 129–131°C schmelzend zu ergeben.
^{1}HNMR ($CDCl_3$; 499.8494 MHz): δ 0,84 (s, 9H); 1,52 (s, 6H); 1,83 (s, 6H); 1,86 (s, 2H); 3,89 (s, 3H); 7,03 (d, 2H); 7,14–7,32 (überlappende Multipletts, 5H); 7,61 (d, 2H); 7,62 (d, 1H); 7,68 (dd, 1H); 7,89 (dd, 1H); 7,95 (Multiplett, 1H); 8,34 (d, 1H); 11,41 (s, 1H);
Analyse:
Berechnet für $C_{36}H_{41}N_3O_2$: C 78,94; H 7,54; N 7,67;
Gefunden: C 79,11; H 7,43; N 7,59.

Beispiel 43

1,4-Bis-[2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-henzotriazol-5-yl]-benzol

[0160] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (5,73 g, 0,011 Mol), 1,4-Phenylen-bis-(boronsäure) (0,83 g, 0,005 Mol), Palladium-(II)-diacetat (0,090 g, 0,0004 Mol), Triphenylphosphin (0,315 g, 0,0012 Mol), 6 ml 2 M Natriumcarbonat (1,27 g, 0,012 Mol), 10 ml Wasser und 250 ml Isopropanol bei 88°C für 3 Stunden. Der Rückstand wird durch Trockensäulen-Flash-Chromatographie (Toluol-Eluent) und Auskristallisation aus Heptan gereinigt, um 2,58 g (53,9% Ausbeute) der Titelverbindung als leicht gelbe Kristalle, bei 247–249°C schmelzend, zu ergeben.

[0161] (Trockensäulen-Flash-Chromatographie wird von J. Leonard, B. Lygo und G. Proctor, in "Advanced Practical Organic Chemistry", 2. Ausgabe, Blackie Academic & Professional, London, 1965, Seiten 215–216, beschrieben.)
^{1}HNMR ($CDCl_3$; 499.8494 MHz): δ 0,84 (s, 18H); 1,53 (s, 12H); 1,84 (s, 12H); 1,87 (s, 4H); 7,15–7,34 (überlappende Multipletts, 10H); 7,64 (d, 2H); 7,77 (dd, 2H); 7,80 (s, 4H); 7,95 (d, 2H); 8,09 (d, 2H); 8,36 (d, 2H); 11,40 (s, 2H).
Analyse:
Berechnet für $C_{64}H_{72}N_6O_2$: C 80,30; H 7,58; N 8,78;
Gefunden: C 80,20; H 7,63; N 8,59.

Beispiel 44

5-(4-Methoxyphenyl)-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol

[0162] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol (3,58 g, 0,01 Mol), 4-Methoxyphenylboronsäure (3,04 g, 0,002 ml), Palladium-(II)-diacetat (0,224 g, 0,001 Mol), 2-(Dicyclohexylphosphino)-biphenyl (0,701 g, 0,002 Mol), Kaliumfluorid (1,16 g, 0,02 Mol) und 200 ml Dioxan bei 88°C für 2 Stunden. Der Rückstand wird durch Trockensäulen-Flash-Chromatographie (Kieselgel, 93 : 5 Heptan : Ethylacetat-Eluent) gereinigt, gefolgt von einem Lösen in 50 ml Toluol und Extraktion mit 5%igem wässrigen Natriumbicarbonat (20 ml) und gesättigter Natriumchloridlösung (20 ml). Die Toluollösung wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt, um 0,60 g (14% Ausbeute) der Titelverbindung als leicht gelben Feststoff zu ergeben.
^{1}HNMR ($CDCl_3$; 499.8494 MHz): δ 1,42 (s, 9H); 1,53 (s, 9H); 3,90 (s, 3H); 7,05 (d, 2H); 7,44 (d, 1H); 7,64 (d, 2H); 7,73 (dd, 1H); 7,98 (d, 1H); 8,04 (d, 1H); 8,31 (d, 1H); 11,79 (s, 1H).
MS (DIP) 429 (M^+).

Beispiel 45

5-(4-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol

[0163] Der Vorgehensweise von Beispiel 29 wird gefolgt unter Verwendung von 5-Chlor-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)-2H-benzotriazol (3,58 g, 0,01 Mol), 4-Trifluormethylphenylboronsäure (2,85 g, 0,015 ml), Palladium-(II)-diacetat (0,224 g, 0,001 Mol), 2-(Di-tert-butylphosphino)-biphenyl (0,596 g, 0,002 Mol), Kaliumfluorid (1,16 g, 0,02 Mol) und 200 ml Dioxan bei 88°C für 2 Stunden. Der Rückstand wird durch Trockensäulen-Flash-Chromatographie (Kieselgel, 93 : 5 Heptan : Ethylacetat-Eluent) gereinigt, um 0,64 g (13,7% Ausbeute) der Titelverbindung als leicht gelben Feststoff zu ergeben.
MS (DIP) 467 (M^+).
Analyse:
Berechnet für $C_{36}H_{41}N_3O_2$: C 78,94; H 7,54; N 7,67;
Gefunden: C 79,11; H 7,43; N 7,59.

B Anwendungsbeispiele

Beispiel B1

Polycarbonat

[0164] Die Haltbarkeit von repräsentativen vorliegenden Benzotriazolen in thermoplastischen Substraten wird durch Einarbeitung verschiedener Testverbindungen in mit Lösungsmittel gegossene Filme von Polycarbonatharzen bestimmt. Die freistehenden Filme werden in Papphaltern montiert, in Metallrahmen gesichert und in einem Atlas C165 Xenonbogen-Weather-Ometer unter trockenen Bedingungen gemäß ASTM G26 ausgesetzt. Der Verlust an UV-Absorber wird durch Überwachen des Verlustes der diagnostischen UV-Absorption bestimmt.

[0165] Polycarbonat in Flockenform (LEXAN® 145, General Electric) wird in Dichlormethan bei Raumtemperatur zusammen mit zwischen 1 bis 3 Gew.-% Test-Benzotriazol, bezogen auf das Polycarbonat, gelöst. Filme werden gegossen unter Verwendung einer kalibrierten Abzugsschiene, um einen 1 Mil dicken Film nach Trocknung herzustellen.

[0166] Die vorliegenden Verbindungen sind insbesondere wirksam, wenn sie in thermoplastischen Zusammensetzungen wie Polycarbonaten verwendet werden. Dies wird durch die Reduktion an Absorptionsverlust nach dem Aussetzen einer Ultraviolettstrahlung gezeigt.

Beispiel B2

Polycarbonat

[0167] Polycarbonatfilme von etwa 1 Mil Dicke und enthaltend einen UV-Absorber werden durch Lösen von Polycarbonatgranulaten (LEXAN®145, General Electric) und von UV-Absorbern in Dichlormethan und Gießen der Filme auf eine Glasplatte unter Verwendung einer Abzugsschiene hergestellt. Die Filme werden 750 Stun-

den in einem Xenonbogen-Weather-Ometer gemäß der ASTM G26-Testmethode bestrahlt und die Farbänderung (ΔYI) gegenüber denen für die unbestrahlten Filme werden unten aufgezeichnet. Die Farbmessungen (Vergilburgsgrad – YI) werden auf einem ACS-Spektralfotometer, geringer Sichtwinkel, Spektralkomponenten eingeschlossen d/8, D65, 10° Beobachter, YI 1925 für unbestrahlte und bestrahlte Proben nach 750 Stunden ausgeführt.

[0168] Die vorliegenden Verbindungen sind insbesondere wirksam, wenn sie in thermoplastischen Zusammensetzungen, wie Polycarbonat, verwendet werden. Dies wird durch die Reduktion der Vergilbung (ΔYI) nach Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlung gezeigt.

Beispiel B3

Poly-(methylmethacrylat)

[0169] Die Haltbarkeit repräsentativer vorliegender Benzotriazole in thermoplastischen Substraten wird durch Einarbeitung unterschiedlicher Testverbindungen in lösliche Gießfilme eines Poly-(methylmethacrylats) (PMMA)-Harzes bestimmt. Die freistehenden Filme werden in Papphalter montiert, in Metallrahmen gesichert und in einem Atlas C165 Xenonbogen-Weather-Ometer unter trockenen Bedingungen gemäß ASTM G26 bestrahlt. Der Verlust der UV-Absorber wird durch Überwachen des Verlustes der diagnostischen UV-Absorption wie früher beschrieben bestimmt. Das Verhalten wird durch eine Änderung in der Farbe oder der physikalischen Unversehrtheit des Films oder des Verlusts an Absorbierbarkeit des UV-Absorbers bei λmax gemessen.

[0170] Poly-(methylmethacrylat) mittleren Molekulargewichts, Aldrich, wird in Dichlormethan bei Raumtemperatur zusammen mit zwischen 1 und 3 Gew.-% des Test-Benzotriazols, bezogen auf das PMMA-Harz, gelöst. Filme werden unter Verwendung einer kalibrierten Abzugsschiene gegossen, um 1 Mil dicke Filme nach Trocknung herzustellen.

[0171] Die vorliegenden Verbindungen sind insbesondere wirksam, wenn sie in thermoplastischen Zusammensetzungen, wie Poly-(methylmethacrylat) verwendet werden. Dies wird durch die Verminderung an Absorptionsverlust nach Belichtung mit Ultraviolettstrahlung gezeigt.

Beispiel B4

Einarbeitung in fotografische Schichten

[0172] Eine Gelatinebeschichtung der folgenden Zusammensetzung (pro m^2) wird in herkömmlicher Weise auf eine Polyesterbase aufgebracht.

Bestandteile	Menge
Gelatine	1200 mg
Trikresylphosphat	510 mg
Härtungsmittel*	40 mg
Benetzungsmittel**	100 mg
Test-UV-Absorber	400 mg

*Kaliumsalz von 2-Hydroxy-4,6-dichlor-s-triazin
**Natrium-4,8-diisobutylnaphthalin-2-sulfonat

[0173] Die Gelatinebeschichtungen werden 7 Tage bei 20°C getrocknet.

[0174] Wenn die vorliegenden UV-Absorber verwendet werden, werden klare transparente Beschichtungen erhalten, die für ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial zum Beispiel als eine UV-Filterbeschichtung geeignet sind. Dies ist durch Messung der % Änderung in der anfänglichen optischen Dichte (2.0) nach UV-Bestrahlung ersichtlich. Die vorliegenden Verbindungen sind, wenn sie in einer fotografischen Schicht verwendet werden, äußerst fotostabil.

Beispiel B5

Kraftfahrzeug-Beschichtungszusammensetzungen

[0175] Um den Effekt auf die thermische Haltbarkeit und die Verlustrate einer hochfesten duroplastischen

Acrylbeschichtung enthaltend einen vorliegenden Benzotriazol-UV-Absorber zu ermitteln, werden die folgenden Tests ausgeführt.

[0176] Eine hitzegehärtete Acryl-Klarbeschichtung mit hohem Feststoffgehalt wird durch Mischen eines experimentellen Acrylpolyolharzes und Hexamethoxymethylmelamins (Resimene® 747, Monsanto), bei einem Feststoffverhältnis von 60/40 hergestellt. Der Dodecylbenzolsulfonsäurekatalysator (Nacure® 5225; King Industries) wird bei 0,70 Gew.-% zugegeben. Eine Fließhilfe Modaflow® (Monsanto) wird bei 0,25 Gew.-% zugegeben, um ein Muster-Acrylmelaminharzsystem zu formen.

[0177] Die Muster-Klarbeschichtung wird mit Xylol auf eine Viskosität von 26–27 Sekunden reduziert unter Verwendung eines Zahn #2-Bechers und über ein herkömmliches Luftspray bei 50 psi (3,5 kg/cm^2) auf einen 1" × 3" (2,54 cm × 7,62 cm) Quarzobjektträger aufgetragen. Das Aushärten wird durch Backen des Trägers für 30 Minuten bei 260°F (127°C) erreicht. Die Klarbeschichtung wird mit 1 Gew.-% eines gehinderten Aminlichtstabilisators, Bis-(1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, (TINUVIN® 123, Ciba) stabilisiert. Die verschiedenen Test-Benzotriazol-UV-Absorber werden mit 5 mmol Gew.-% in die Klarbeschichtung eingearbeitet. Die Filmdicke auf dem Quarzobjektträger liegt in einem Bereich von 1,15 bis 1,41 Mils (0,029 bis 0,036 mm).

[0178] Die Filme auf den Quarzobjektträgern werden gemäß den folgenden Bedingungen in Xenonbogen-Weather-Ometern mit einer kontrollierten Strahlung bei 6500 W unter Verwendung eines inneren Quarz- und äußeren Borsilikat-S-Typ-Filters bewittert. Die Bestrahlungszyklen sind wie folgt: 40 Minuten direkte Bestrahlung ohne Wasserbesprühung, gefolgt von 20 Minuten Licht plus frontaler Besprühung, gefolgt von 60 Minuten Lichtbestrahlung und abschließend 60 Minuten schneller plus rückwärtiger Besprühung (Kondensation). Der Aufbau ist bei 0,55 W/m^2 bei 340 nm, 1,98 kJ/Stunde. In dem Lichtzyklus wird die Schwarzplattentemperatur bei 70 ± 2°C kontrolliert. Die relative Feuchtigkeit in dem Lichtzyklus liegt in dem Bereich von 50–55% und in dem Dunkelzyklus bei 100%. Die Absorption der langwelligen UV-Bande wird als eine Funktion der Xenonbogen-Weather-Stunden aufgezeichnet.

[0179] Um den Verlust an UV-Absorbern in den Klarbeschichtungen zu verfolgen, werden UV-Spektren zu Beginn und nach Bewitterung in regelmäßigen Zeitabständen gemessen. Das UV-Spektrometer misst die Absorption linear bis zu 5,5 Absorptions-Einheiten unter Verwendung einer Referenz-Strahlungsschwächungs-Technik.

[0180] Es wird angenommen, dass die Abbauprodukte von den UV-Absorbern nicht zu dem UV-Spektrum beitragen. Dies wird getestet durch Nachvollziehen der Verhältnisse der Absorption der Bande bei etwa 300 nm und der Bande bei etwa 340 nm. Das Verhältnis ändert sich bei Bewitterung der Probe nicht. Dies legt nahe, dass das UV-Spektrum des bewitterten Films der Menge an in dem Film verbleibenden UV-Absorber entspricht mit sehr geringer, wenn überhaupt, Auswirkung auf das Spektrum durch Fotodegadierungen.

[0181] Repräsentative Benzotriazol-Testverbindungen werden in ein hochfestes duroplastisches Acrylmelaminharz bei einer Konzentration von 3 Gew.-% eingearbeitet, um gleiche molare Konzentrationen des Test-Benzotriazols in einer gleichen Filmdicke zu ergeben und ausreichend, um eine Ausgangsabsorption von annähernd 2,0 Absorptions-Einheiten zu ergeben.

[0182] Die vorliegenden Benzotriazole sind insbesondere haltbar in Fahrzeug-Lackbeschichtungen wie aus der geringen Verlustrate ersichtlich.

[0183] Die vorliegenden Verbindungen sind auch in dem Schutz von Kerzenwachs vor Entfärbung verwendbar.

Rohmaterialien für Kerzenwachs

[0184] Ein vollständig gereinigtes (refined) Wachs mit einem Schmelzpunkt von 137–141°C und einem Ölgehalt < 0,5% wird von der Astor Wax Company erhalten.

[0185] Farbstoffe werden durch die French Color and Chemical Corporation geliefert.

[0186] Zusätzliche Wachsmuster werden durch die Candle Corporation of America geliefert. Diese Muster enthalten rote, grüne oder gelbe Farbstoffe und Aromen.

[0187] Durch die Candle-Lite Corporation werden auch zusätzliche Wachsmuster geliefert. Diese duftenden Muster sind weiß, pink oder grau.

[0188] Die UV-Absorber und gehinderten Aminstabilisatoren werden von der Ciba Speciality Chemicals Corporation erhalten.

Probenherstellung

[0189] Die von der Candle Corporation of America erhaltenen Wachsmuster enthalten bereits einen Farbstoff und ein Aroma (Duft). In diesen Fällen wird das Wachs geschmolzen und der (die) geeignete(n) Stabilisatoren) wird (werden) zugesetzt und in dem geschmolzenen Wachs gelöst. Das stabilisierte Wachs wird dann in eine Form (7" × 8,5" × 0,25"; 17,78 cm × 21,59 cm × 0,635 cm) gegossen, um eine Wachstafel zu ergeben.

[0190] Zu den von der Astor Wax Company erhaltenen Wachsmustern werden nach dem Aufschmelzen 0,001 Gew.-% der Testfarbstoffe zugesetzt, um einen gefärbten Kerzenwachs-Grundstoff zu erhalten. Zu dem gefärbten Kerzenwachs-Grundstoff wird (werden) nach dem Aufschmelzen der (die) geeignete(n) Stabilisatoren) zugesetzt. Das geschmolzene stabilisierte und gefärbte Wachs wird dann in die oben beschriebene Form gegossen, um eine Wachstafel zu erhalten.

Probenbelichtung

[0191] Die oben beschriebenen Wachstafeln werden in acht gleiche Stücke geschnitten (3,5" × 2,125"; 8,89 cm × 5,40 cm). Dreifache Proben von jedem werden unter einer Bank von sechs (6) kalt-weißen (cool-white) Fluoreszenzlampen (40 Watt) oder unter einer Bank von sechs (6) UV-Lampen mit einer Wellenlänge von 368 nm belichtet, wobei sich die Testproben zwölf (12) Inches (30,48 cm) unter den Lampen befinden.

[0192] Das Verblassen des Farbstoffs (oder die Farbveränderung) wird mittels eines Macbeth ColorEye-Spektralfotometers mit einem 6 Inch-Integrationsbereich gemessen. Die Bedingungen sind: 10 Grad Observer, D65 Beleuchtungsmittel und 8 Grad Betrachtungswinkel.

[0193] Anfängliche Farbmessungen werden unter Verwendung der obigen Parameter ausgeführt. Die L-, a- und b-Werte werden unter Verwendung des CIE-Systems von den Reflexionswerten berechnet. YI wird von den L-, a- und b-Werten berechnet. In festgelegten Intervallen werden anschließend Messungen durchgeführt. Delta L-, a-, b- und YI-Werte stellen einfach die Differenz zwischen den anfänglichen Werten und den Werten von jedem Intervall dar. Delta (Δ)E wird wie folgt berechnet:

$[(\text{Delta L})^2 + (\text{Delta a})^2 + (\text{Delta b})^2]^{1/2} = \text{Delta E}$.

Beispiel B6

Farbänderung von weißem geruchlosem Kerzenwachs durch Belichtung unter einer Fluoreszenzlampe

[0194] Eine Vielfalt von unterschiedlichen Stabilisatoren wird in einem weißen geruchlosen Kerzenwachs durch Belichtung unter einer Fluoreszenzlampe ausgewertet. Die Stabilisatoren schließen eine Verbindung von Beispiel 2 alleine oder mit einem gehinderten Amin wie Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 292, CIBA, oder Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 123, CIBA, ein. Die ΔE-Werte stellen die Änderung der Farbe nach der Belichtung dar. Ein niedriger ΔE-Wert zeigt eine geringe Änderung der Farbe an und ist äußerst erwünscht.

[0195] Die vorliegende Verbindung allein oder mit dem gehinderten Amin liefert einen ausgezeichneten Schutz des weißen geruchlosen Kerzenwachses gegenüber Entfärbung.

Beispiel B7

Farbänderung von grünem duftendem Kerzenwachs durch Belichtung unter einer UV-Lampe

[0196] Eine Vielfalt von unterschiedlichen Stabilisatoren wird in grünem duftendem Kerzenwachs, erhalten von der Candle Corporation of America durch Belichtung unter einer UV-Lampe bei 368 nm Wellenlänge, ausgewertet. Die Stabilisatoren schließen eine Verbindung des Beispiels 1 allein oder mit einem gehinderten Amin wie Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 292, CIBA, oder Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-te-

tramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 123, CIBA, ein. Die ΔE-Werte stellen die Änderung der Farbe nach der Belichtung dar. Ein niedriger ΔE-Wert zeigt eine geringe Änderung der Farbe an und ist äußerst erwünscht.

[0197] Die vorliegende Verbindung allein oder mit dem gehinderten Amin liefert einen ausgezeichneten Schutz des grünen duftenden Kerzenwachses gegen Farbstoffverblassung.

Beispiel B8

Farbänderung von blauem geruchlosem Kerzenwachs durch Belichtung unter einer UV-Lampe

[0198] Eine Vielfalt von unterschiedlichen Stabilisatoren wird in blauem geruchlosem Kerzenwachs durch Belichtung unter einer UV-Lampe bei 368 nm Wellenlänge, ausgewertet. Die Stabilisatoren schließen eine Verbindung des Beispiels 1 allein oder mit einem gehinderten Amin wie Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 292, CIBA, oder Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 123, CIBA, ein. Die ΔE-Werte stellen die Änderung der Farbe nach der Belichtung dar. Ein niedriger ΔE-Wert zeigt eine geringe Änderung der Farbe an und ist äußerst erwünscht.

[0199] Die vorliegende Verbindung allein oder mit dem gehinderten Amin liefert einen ausgezeichneten Schutz des blauen geruchlosen Kerzenwachses gegen Farbstoffverblassung.

Beispiel B9

Farbänderung von pinkem duftendem Kerzenwachs durch Belichtung unter einer Fluoreszenzlampe

[0200] Eine Vielfalt von unterschiedlichen Stabilisatoren wird in pinkfarbenem duftendem Kerzenwachs erhalten von der Candle-Lite Corporation durch Belichtung unter einer Fluoreszenzlampe, ausgewertet. Die ΔE-Werte stellen die Änderung der Farbe nach den angegebenen Belichtungstagen dar. Ein niedriger ΔE-Wert zeigt eine geringe Änderung der Farbe an und ist äußerst erwünscht.

	ΔE nach		
Probe* (Gew.-% Zusatz)	8,9 Tage	11,8 Tage	22,3 Tage
Keine (kein Zusatz)	8,1	10,22	12,12
A (0,3 %)	8,72	10,48	12,91
A (0,15 %) + B (0,15 %)	1,77	2,49	4,16
F (0,3 %)	6,75	6,5	8,58
C (0,15 %) + D (0,15 %)	2,07	4,37	5,94
A (0,15 %) + B' (0,15 %)	3,18	2,20	2,79
E' (0,15 %) + B' (0,15 %)	4,21	3,24	2,13
F (0,15 %) + G (0,15 %)	1,77	2,49	4,16

*A bedeutet Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 123, CIBA; B bedeutet 5-(3-Thienyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, Verbindung von Beispiel 2; B' bedeutet 5-(4-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, Verbindung von Beispiel 29;C bedeutet 2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, TINUVIN® 329, CIBA; D bedeutet 4-Octyloxy-2-hydroxybenzophenon, CHIMASSORB® 81, CIBA; E' bedeutet 1,3,5-Tris-[N-cyclohexyl-N-(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on-4-yl)-amino]-s-triazin, GOODRITE® 3150, Goodrich; F bedeutet Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 292, CIBA; G bedeutet 1,4-Bis-[2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol-5-yl]-benzol, Verbindung von Beispiel 43.

[0201] Diese Daten zeigen, dass ein gehindertes Amin in Kombination mit einem vorliegenden UV-Absorber das pinke duftende Kerzenwachs weitaus besser schützt als das gehinderte Amin oder ein UV-Absorber allein.

Beispiel B10

Farbänderung von pinkem duftendem Kerzenwachs durch Belichtung unter einer UV-Lampe

[0202] Eine Vielfalt von unterschiedlichen Stabilisatoren wird in pinkem duftendem Kerzenwachs, erhalten von der Candle-Lite Corporation, durch Belichtung unter einer UV-Lampe ausgewertet. Die ΔE-Werte stellen die Änderung der Farbe nach den angegebenen Belichtungstagen dar. Ein niedriger ΔE-Wert zeigt eine geringe Änderung der Farbe an und ist äußerst erwünscht.

	ΔE nach		
Probe* (Gew.-% Zusatz)	7,6 Tage	13,5 Tage	36,7 Tage
Keine (kein Zusatz)	16,16	16,44	20,27
A (0,3 %)	13,93	15,20	15,88
F (0,3 %)	14,79	16,41	17,53
C (0,15 %) + D (0,15 %)	8,93	7,72	9,62
A (0,15 %) + B (0,15 %)	3,27	4,99	7,82
F (0,15 %) + G (0,15 %)	2,99	3,72	5,59
A (0,15 %) + B' (0,15 %)	1,54	1,67	3,08
E' (0,15 %) + B' (0,15 %)	3,19	2,76	2,10

*A bedeutet Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 123, CIBA; B bedeutet 5-(3-Thienyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, Verbindung von Beispiel 2; B' bedeutet 5-(4-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, Verbindung von Beispiel 29; C bedeutet 2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, TINUVIN® 329, CIBA; D bedeutet 4-Octyloxy-2-hydroxybenzophenon, CHIMASSORB® 81, CIBA; E' bedeutet 1,3,5-Tris-[N-cyclohexyl-N-(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on-4-yl)-amino]-s-triazin, GOODRITE® 3150, Goodrich; F bedeutet Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 292, CIBA.

[0203] Diese Daten zeigen, dass ein gehindertes Amin in Kombination mit einem vorliegenden UV-Absorber das pinke duftende Kerzenwachs weitaus besser schützt als ein gehindertes Amin oder herkömmliche UV-Absorber allein.

Beispiel B11

Farbänderung von grauem duftendem Kerzenwachs durch Belichtung unter einer Fluoreszenzlampe

[0204] Eine Vielfalt von unterschiedlichen Stabilisatoren wird in grauem duftendem Kerzenwachs, erhalten von der Candle-Lite Corporation, durch Belichtung unter einer Fluoreszenzlampe ausgewertet. Die ΔE-Werte stellen die Änderung der Farbe nach den angegebenen Belichtungstagen dar. Ein niedriger ΔE-Wert zeigt eine geringe Änderung der Farbe an und ist äußerst erwünscht.

	ΔE nach		
Probe* (Gew.-% Zusatz)	4,9 Tage	10,9 Tage	33,9 Tage
Keine (kein Zusatz)	9,66	11,97	16,01
A (0,3 %)	9,67	10,89	11,32
F (0,3 %)	4,88	6,16	7,55
C (0,15 %) + D (0,15 %)	1,56	4,33	8,52
A (0,15 %) + B (0,15 %)	0,91	1,66	3,56
A (0,15 %) + B' (0,15 %)	1,74	2,01	4,50
A (0,15 %) + G (0,15 %)	0,80	1,99	4,09
F (0,15 %) + B' (0,15 %)	1,21	1,24	3,42

*A bedeutet Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN®123, CIBA; B bedeutet 5-(3-Thienyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, Verbindung von Beispiel 2; B' bedeutet 5-(4-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, Verbindung von Beispiel 29; C bedeutet 2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, TINUVIN® 329, CIBA; D bedeutet 4-Octyloxy-2-hydroxybenzophenon, CHIMASSORB® 81, CIBA; F bedeutet Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 292, CIBA; G bedeutet 1,4-Bis-[2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol-5-yl]-benzol, Verbindung von Beispiel 43.

[0205] Diese Daten zeigen, dass ein gehindertes Amin in Kombination mit einem vorliegenden UV-Absorber das graue duftende Kerzenwachs weitaus besser schützt als ein gehindertes Amin oder herkömmliche UV-Absorber allein.

Beispiel B12

Farbänderung von grauem duftendem Kerzenwachs durch Belichtung unter einer UV-Lampe

[0206] Eine Vielfalt von unterschiedlichen Stabilisatoren wird in weißem duftendem Kerzenwachs, erhalten von der Candle-Lite Corporation durch Belichtung unter einer UV-Lampe ausgewertet. Die ΔE-Werte stellen die Änderung der Farbe nach den angegebenen Belichtungstagen dar. Ein niedriger ΔE-Wert zeigt eine geringe Änderung der Farbe an und ist äußerst erwünscht.

	ΔE nach		
Probe* (Gew.-% Zusatz)	2,8 Tage	8,9 Tage	22,6 Tage
Keine (kein Zusatz)	22,20	28,98	30,07
A (0,3 %)	20,83	27,37	25,70
F (0,3 %)	23,88	26,40	25,38
C (0,15 %) + D (0,15 %)	2,30	7,06	10,96
A (0,15 %) + E (0,15 %)	1,70	3,47	5,11

A (0,15 %) + B (0,15 %)	1,05	2,51	3,91
F (0,15 %) + G (0,15 %)	1,98	3,68	4,89
A (0,15 %) + B' (0,15 %)	1,10	2,58	4,14
F (0,15 %) + B' (0,15 %)	1,01	2,18	3,58

*A bedeutet Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 123, CIBA); B bedeutet 5-(3-Thienyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, Verbindung von Beispiel 2; B' bedeutet 5-(4-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, Verbindung von Beispiel 29; C bedeutet 2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, TINUVIN® 329, CIBA; D bedeutet 4-Octyloxy-2-hydroxybenzophenon, CHIMASSORB® 81, CIBA; E bedeutet Octyl-3-(benzotriazol-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, TINUVIN® 384, CIBA; F bedeutet Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 292, CIBA; G bedeutet 1,4-Bis-[2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol-5-yl]-benzol, Verbindung von Beispiel 43.

[0207] Diese Daten zeigen, dass ein gehindertes Amin in Kombination mit einem vorliegenden UV-Absorber das graue duftende Kerzenwachs weitaus besser schützt als ein gehindertes Amin oder herkömmliche UV-Absorber allein.

Beispiel B13

Farbänderung von weißem duftendem Kerzenwachs durch Belichtung unter einer Fluoreszenzlampe

[0208] Eine Vielfalt von unterschiedlichen Stabilisatoren wird in weißem duftendem Kerzenwachs erhalten von der Candle-Lite Corporation durch Belichtung unter einer Fluoreszenzlampe, ausgewertet. Die ΔE-Werte stellen die Änderung der Farbe nach den angegebenen Belichtungstagen dar. Ein niedriger ΔE-Wert zeigt eine geringe Änderung der Farbe an und ist äußerst erwünscht.

	ΔE nach		
Probe* (Gew.-% Zusatz)	4,0 Tage	14,7 Tage	33,0 Tage
Keine (kein Zusatz)	27,56	33,74	34,68
A (0,3 %)	13,31	22,24	26,35
F (0,3 %)	21,46	30,91	32,06
C (0,15 %) + F (0,15 %)	18,66	25,28	25,09
C (0,15 %) + D (0,15 %)	9,39	17,68	21,24
A (0,15 %) + E (0,15 %)	5,16	7,62	10,27
A (0,15 %) + B (0,15 %)	2,09	4,58	6,82
A (0,15 %) + B' (0,15 %)	2,87	6,27	9,32

*A bedeutet Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN®123, CIBA; B bedeutet 5-(3-Thienyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, Verbindung von Beispiel 2; B' bedeutet 5-(4-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, Verbindung von Beispiel 29; C bedeutet 2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, TINUVIN® 329, CIBA; D bedeutet 4-Octyloxy-2-hydroxybenzophenon, CHIMASSORB® 81, CIBA; E bedeutet Octyl-3-(benzotriazol-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, TINUVIN® 384, CIBA; F bedeutet Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 292, CIBA.

[0209] Diese Daten zeigen, dass ein gehindertes Amin in Kombination mit einem vorliegenden UV-Absorber das weiße duftende Kerzenwachs weitaus besser schützt als herkömmliche UV-Absorber.

Beispiel B14

Farbänderung von weißem duftendem Kerzenwachs durch Belichtung unter einer UV-Lampe

[0210] Eine Vielzahl von unterschiedlichen Stabilisatoren wird in grauem duftendem Kerzenwachs, erhalten von der Candle-Lite Corporation, durch Belichtung unter einer UV-Lampe ausgewertet. Die ΔE-Werte stellen die Änderung der Farbe nach den angegebenen Belichtungstagen dar. Ein niedriger ΔE-Wert zeigt eine geringe Änderung der Farbe an und ist äußerst erwünscht.

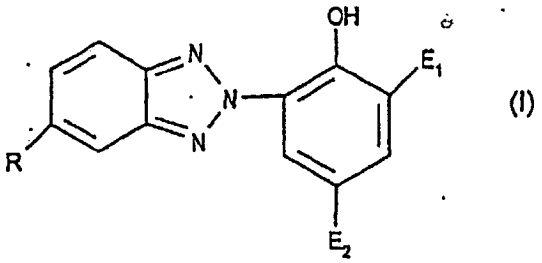
	ΔE nach		
Probe* (Gew.-% Zusatz)	5,9 Tage	16,6 Tage	35,0 Tage
Keine (kein Zusatz)	42,90	45,57	45,14
A (0,3 %)	34,65	36,72	35,87
F (0,3 %)	35,55	33,80	29,30
C (0,15 %) + F (0,15 %)	24,48	28,86	27,80
C (0,15 %) + D (0,15 %)	21,17	28,41	30,99
A (0,15 %) + E (0,15 %)	13,34	16,50	18,16
A (0,15 %) + B (0,15 %)	4,57	8,08	11,08
F (0,15 %) + G (0,15 %)	14,53	21,47	22,17
A (0,15 %) + B' (0,15 %)	7,71	10,57	12,97
E' (0,15 %) + B' (0,15 %)	9,01	14,03	15,50

*A bedeutet Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN®123, CIBA); B bedeutet 5-(3-Thienyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, Verbindung von Beispiel 2; B' bedeutet 5-(4-Trifluormethylphenyl)-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, Verbindung von Beispiel 29; C bedeutet 2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol, TINUVIN® 329, CIBA; D bedeutet 4-Octyloxy-2-hydroxybenzophenon, CHIMASSORB® 81, CIBA; E bedeutet Octyl-3-(benzotriazol-2-yl)-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, TINUVIN® 384, CIBA; E' bedeutet 1,3,5-Tris-[N-cyclohexyl-N-(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on-4-yl)-amino]-s-trtazin, GOODRITE® 3150, Goodrich; F bedeutet Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, TINUVIN® 292, CIBA; G bedeutet 1,4-Bis-[2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol-5-yl]-benzol, Verbindung von Beispiel 43.

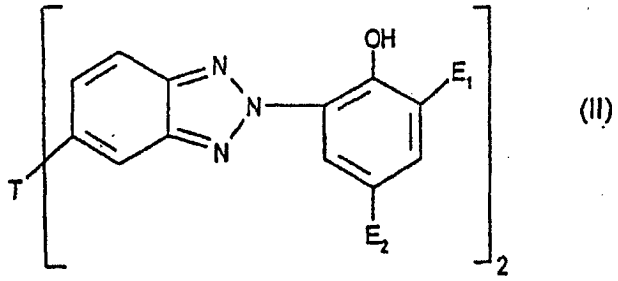
[0211] Diese Daten zeigen, dass ein gehindertes Amin in Kombination mit einem vorliegenden UV-Absorber das weiße duftende Kerzenwachs weitaus besser schützt als herkömmliche UV-Absorber oder ein gehindertes Amin allein.

Beispiel B15

[0212] Spektrale Eigenschaften von substituierten 5-Arylbenzotriazol-UV-Absorbern der Formeln I und II



(I)



(II)

[0213] Die folgende Tabelle zeigt die Absorptions-Maxima und molaren Extinktionskoeffizienten einer Anzahl von 2H-Benzotriazol-UV-Absorbern der Formeln I und II, worin E, α-Cumyl darstellt und E_2 tert-Octyl darstellt, soweit nichts anderes angegeben ist. Ein handelsüblicher Benzotriazol-UV-Absorber gemäß dem Stand der Technik, 2-[2-Hydroxy-3,5-di-(α,α-dimethylbenzyl)-phenyl]-2H-benzotriazol (TINUVIN® 900, CIBA) und eine Anzahl von vorliegenden 5-Aryl-substituierten Verbindungen werden getestet. Die Konzentrationen jeder der Proben sind identisch, nämlich 20 mg/l in Ethylacetat. Die Absorptions-λ-Maxima der vorliegenden Verbindungen bei 350 bis 369 nm sind nach rot verschoben, d. h. verschoben zum Sichtbaren gegenüber der handelsüblichen Kontrolle, die ein Absorptions-λ-Maximum bei 342 nm (ε 15,500) aufweist. Die molaren Extinktionskoeffizienten ε der vorliegenden 5-Aryl-substituierten Verbindungen übersteigen bei weitem die der Kontroll-verbindung bei den Absorptions-λ-Maxima.

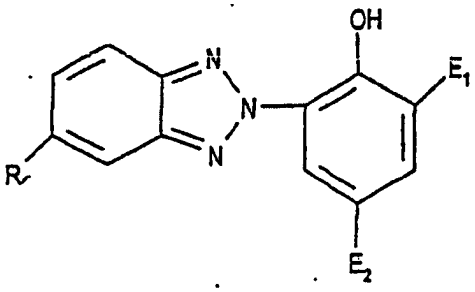
[0214] Absorptions-Maxima und molare Extinktionskoeffizienten von Benzotriazol-Absorbern

Verbindung von	nm	molares ε	R- oder T-5-Substitution	Hammett-Konstante
Kontrolle *	342	(15,500)	Wasserstoff	$\sigma_p = 0,0$
Beispiel 34	355	(17,745)	3-Trifluorphenyl	$\sigma_m = +0,46$
Beispiel 38	357	(19,727)	3,5-Bis-CF_3-phenyl	$\sigma_m = +0,46$
Beispiel 35	350	(21,035)	2-Trifluorphenyl	
Beispiel 42	362	(21,506)	5-Methoxyphenyl	$\sigma_p = -0,27$
Beispiel 29	356	(23,910)	4-Trifluorphenyl	$\sigma_p = +0,53$
Beispiel 40	358	(23,981)	4-Cyanophenyl	$\sigma_p = +0,70$
Beispiel 37	356	(25,690)	Phenyl	$\sigma_p = 0,0$
Beispiel 39	361	(31,903)	1,1'-Biphenyl-4-yl	$\sigma_p = +0,05$
Beispiel A**	369	(52,629)	p-Phenylenbis	
Beispiel B***	360	(25,453)	5-Methoxyphenyl	$\sigma_p = -0,27$

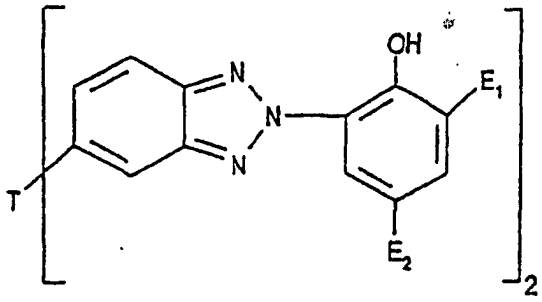
* 2-[2-Hydroxy-3,5-di-(α,α-dimethylbenzyl)-phenyl]-2H-benzotriazol, TINUVIN® 900, CIBA, als Kontrolle;
** Beispiel 16 ist eine Verbindung der Formel II, worin T p-Phenylen, E_1 α-Cumyl und E_2 tert-Octyl bedeutet;
*** Beispiel 17 ist eine Verbindung der Formel I, worin E_1 und E_2 jeweils tert-Butyl bedeuten.

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I oder II



(I)



(II)

worin
R darstellt eine heterocyclische Gruppe, die 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Thianaphthenyl, 8-Chinolyl, 5-Indolyl, 2-Selenophenyl darstellt oder besagter Pyridyl-, Thienyl-, Furyl-, Pyrrolyl-, Thianaphthenyl-, Chinolyl-, Indolyl- oder Selenophenylrest substituiert durch ein bis fünf Reste, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus geradkettigem oder verzweigtkettigem Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, R_3S-, R_3SO-, R_3SO_2, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Perfluoralkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Triisopropylsilyl, Formyl, Acetyl, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryloxy mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Sulfato oder Phosphato, oder worin alle zwei Substituenten einen Benzolring mit dem Heteroarylrest, an den sie gebunden sind, bilden und
T Thien-2,5-diyl darstellt;
oder
R darstellt eine Arylgruppe, die Phenyl, Naphthyl, Biphenylyl, 9-Phenanthryl oder besagtes Phenyl, Naphthyl, Biphenylyl oder 9-Phenanthryl substituiert durch ein bis drei Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, R_3S-, R_3SO-, R_3SO_2, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Perfluoralkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryloxy mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkoxy mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Vinyl, Acetyl, Acetamido, Amino, Dialkylamino mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Formyl, Thioalkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Hydroxymethyl, Aminomethyl, Halogenmethyl, Sulfato, Phosphato, oder wobei alle zwei Subtituenten einen Benzolring mit dem Arylrest, an den sie gebunden sind, bilden, darstellt, und
T eine unmittelbare Bindung, 1,4-Phenylen oder besagtes Phenylen substituiert durch 1 oder 2 Reste Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt;
R_3 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt,
E_1 Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl, oder besagtes Phenyl oder besagtes Phenylalkyl substituiert an dem Phenylring durch 1 bis 4 Reste Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,
E_2 geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl, oder besagtes Phenyl oder besagtes Phenylalkyl substituiert an dem Phenylring durch 1 bis 3 Reste Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome, darstellt; oder E_2 Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiert durch einen oder mehrere -OH, $-OCOE_3$, $-NH_2$, $-NHCOE_3$ oder $-COOE_3$ oder Mischungen hiervon, darstellt; oder besagtes Alkyl oder besagtes Alkenyl unterbrochen durch ein oder mehrere -O-, das unsubstituiert oder durch ein oder mehrere -OH-Gruppen substituiert sein kann; worin E_3 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt, und worin besagtes Alkyl durch ein oder mehrere -O- unterbrochen sein kann und durch eine oder mehrere Gruppen -OH oder $-OR_{21}$ substituiert sein kann, worin R_{21} Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt; und

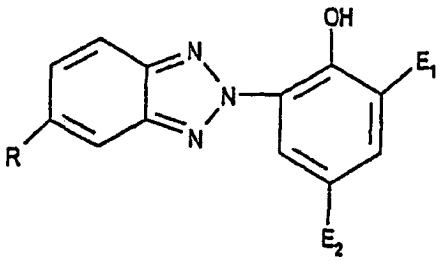
mit der Maßgabe, dass, wenn E_1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellt und E_2 Methyl oder Ethyl darstellt, R nicht Phenyl oder 2-Pyridyl darstellt, und
mit der weiteren Maßgabe, dass 5-Phenyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benzotriazol ausgenommen ist.

2. Verbindung gemäß Formel I gemäß Anspruch 1, worin die heterocyclische Gruppe R unsubstituiert ist oder durch einen Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Formyl, Chlor, Acetyl, Triisopropylsilyl oder tert-Butoxycarbonyl substituiert ist; und worin E_1 und E_2 unabhängig voneinander geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen oder Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen.

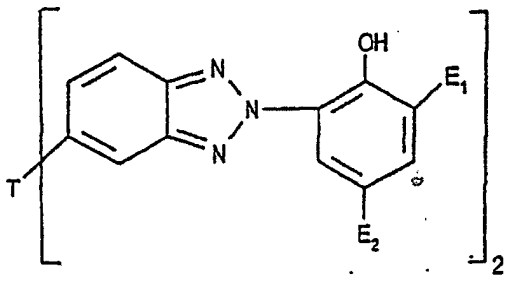
3. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, worin R darstellt eine Arylgruppe, die darstellt Phenyl, 2-Naphthyl, 3-Biphenylyl, 4-Biphenylyl, 9-Phenanthryl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 3,5-Ditrifluormethylphenyl, 4-Cyanophenyl, 3-Methylphenyl, 3-Isopropylphenyl, 3-Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 3-Bromphenyl, 3-Iodphenyl, 3-Methoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 3-Benzyloxyphenyl, 3-Hydroxyphenyl, 3-Hydroxymethylphenyl, 3-Thiomethylphenyl, 3-Brommethylphenyl, 3-Cyanophenyl, 3-Vinylphenyl, 3-Acetylphenyl, 3-Aminophenyl, 3-Acetamidophenyl, 3-Formylphenyl, 3-Isothiocyanophenyl, 2-Ethylphenyl, 2-Cyanophenyl, 2-Acetylphenyl, 2-Brommethylphenyl, 2-Bromphenyl, 2-Vinylphenyl, 2-Aminophenyl, 2-Hydroxyphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 2-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-Formylphenyl, 2-Methylphenyl, 4-n-Butylphenyl, 4-n-Nonylphenyl, 4-Methoxycarbonylphenyl, 4-Cyanomethylphenyl, 4-Aminomethylphenyl, 4-Isobutylphenyl, 4-Iodphenyl, 4-Thioethylphenyl, 4-Brommethylphenyl, 4-Benzyloxyphenyl, 4-Acetylphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Hydroxyphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 4-Aminophenyl, 4-n-Amylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Hydroxymethylphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-Vinylphenyl, 4-Formylphenyl, 4-Carboxyphenyl, 4-Thiomethylphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Fluorphenyl, 4-Bromphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Dibromphenyl, 3,5-Difluorphenyl, 3-Chlor-4-fluorphenyl, 3,4-Difluorphenyl, 3-Amino-4-methylphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 3-Hydroxy-4-methylphenyl, 3-Amino-4-methylphenyl, 3-Fluor-4-bromphenyl oder 3-Fluor-4-formylphenyl, und worin E_1 und E_2 unabhängig voneinander geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen oder Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt, oder E_1 zusätzlich Phenyl darstellt.

4. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, worin R 3-Pyridyl oder 3-Thienyl darstellt; E_1 α-Cumyl darstellt; und E_2 tert-Octyl darstellt; oder R Phenyl oder 4-Trifluormethylphenyl darstellt; E_1 α-Cumyl darstellt; und E_2 tert-Octyl darstellt.

5. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I oder II



(I)



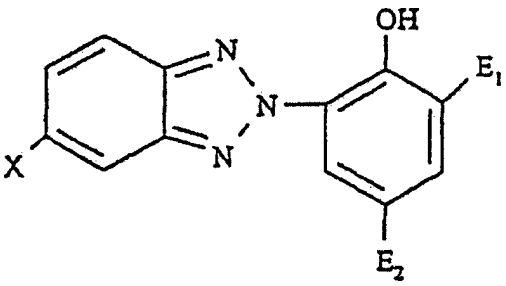
(II)

worin R, T, E_1 und E_2 wie in Anspruch 1 definiert sind, das umfasst
die Reaktion einer Arylboronsäure oder -ester der Formel III oder IV

$R\text{-}B(OR_1)(OR_2)$ (III)

$(R_2O)(R_1O)\text{-}T\text{-}B(OR_1)(OR_2)$ (IV)

worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellen, oder R_1 und R_2 gemeinsam Alkylen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen;
mit einem 5-substituierten Benzotriazol der Formel V



(V)

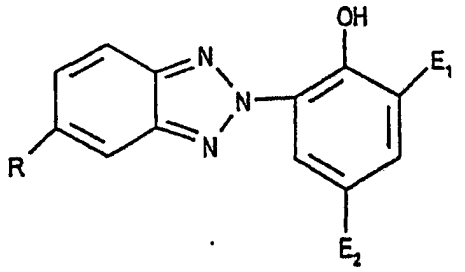
worin X Halogen oder Tosylat darstellt, und E_1 und E_2 wie in Anspruch 1 definiert sind, in Anwesenheit einer wirksamen Menge eines Palladium-(II)-Katalysators zwischen 10 und 100°C.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, worin in der Verbindung der Formel V X Brom oder Iod darstellt.

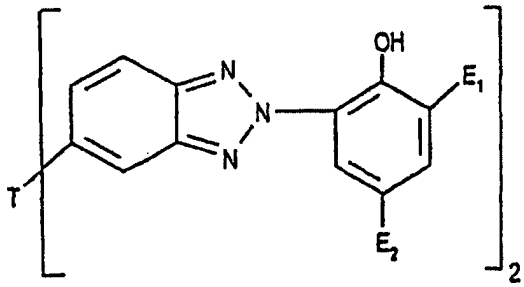
7. Verfahren gemäß Anspruch 5, worin das Verfahren zusätzlich in Anwesenheit eines Liganden ausgeführt wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, worin der Ligand Triphenylphosphin, 2-(Di-tert-butylphosphino)-biphenyl, 1,1'-Bis-[2,4,8,10-tetrakis-(tert-butyl)-dibenzo-[d,f]-[1,3,2]-dioxaphosphepin-6-yl]-ferrocen, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit oder 2,2',2''-Nitrilo-[triethyl-tris-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)-phosphit] darstellt.

9. Zusammensetzung, stabilisiert gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau, die umfasst
a) ein organisches Material, das thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau unterworfen ist, und
b) eine wirksame stabilisierende Menge einer Verbindung der Formel I oder II



(I)



(II)

worin
R eine heterocyclische Gruppe darstellt, die 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Furyl, 3-Furyl-, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Thianaphthenyl, 8-Chinolyl, 5-Indolyl, 2-Selenophenyl darstellt oder besagter Pyridyl-, Thienyl-, Furyl-, Pyrrolyl-, Thianaphthenyl-, Chinolyl-, Indolyl- oder Selenophenylrest substituiert durch ein bis fünf Reste, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus geradkettigem oder verzweigtkettigem Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, R_3S-, R_3SO-, R_3SO_2, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Perfluoralkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Triisopropylsilyl, Formyl, Acetyl, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryloxy mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Sulfato oder Phosphato, oder worin alle zwei Substituenten einen Benzolring mit dem Heteroarylrest, an den sie gebunden sind, bilden und
T Thien-2,5-diyl darstellt;

oder
R darstellt eine Arylgruppe, die Phenyl, Naphthyl, Biphenylyl, 9-Phenanthryl oder besagtes Phenyl, Naphthyl, Biphenylyl oder 9-Phenanthryl substituiert durch ein bis drei Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, R_3S-, R_3SO-, R_3SO_2, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Perfluoralkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryloxy mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkoxy mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Vinyl, Acetyl, Acetamido, Amino, Dialkylamino mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Formyl, Thioalkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Hydroxymethyl, Aminomethyl, Halogenmethyl, Sulfato, Phosphato, oder wobei alle zwei Subtituenten einen Benzolring mit dem Arylrest, an den sie gebunden sind, bilden, darstellt, und
T eine unmittelbare Bindung, 1,4-Phenylen oder besagtes Phenylen substituiert durch 1 oder 2 Reste Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt;
R_3 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt,
E_1 Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl, oder besagtes Phenyl oder besagtes Phenylalkyl substituiert an dem Phenylring durch 1 bis 4 Reste Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,
E_2 geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenyl, oder besagtes Phenyl oder besagtes Phenylalkyl substituiert an dem Phenylring durch 1 bis 3 Reste Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome, darstellt; oder E_2 Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiert durch einen oder mehrere -OH, $-OCOE_3$, $-NH_2$, $-NHCOE_3$ oder $-COOE_3$, oder Mischungen hiervon, darstellt; oder besagtes Alkyl oder besagtes Alkenyl unterbrochen durch ein oder mehrere -O-, das unsubstituiert oder durch ein oder mehrere -OH-Gruppen substituiert sein kann; worin E_3 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt, und worin besagtes Alkyl durch ein oder mehrere -O- unterbrochen sein kann und durch eine oder mehrere Gruppen -OH oder $-OR_{21}$ substituiert sein kann, worin R_{21} Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt.

10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, worin die Komponente (a) ein thermoplastisches Polyolefin, Polyester, Polyesterurethan, Polyetherurethan oder eine wässrige Beschichtung darstellt.

11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, worin die Komponente (a) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus thermoplastischem Polyolefin, Polypropylen, Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen mittlerer Dichte, Polyethylen hoher Dichte, lineares Polyethylen niedriger Dichte, Poly-(buten-1), Etylen/Vinylacetat-Copolymer, Ethylen/Propylen-Copolymer, Copolymere von Ethylen oder Propylen mit anderen alpha-Olefinen, Copolymere von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Copolymere von Acrylnitril und Styrol, die schlagzäh gemacht werden mit Ethylen-Propylen-Kautschuk oder Ethylen/Propylen/alpha-Olefin-Kautschuk oder Butylacrylatkautschuk, Blends von ABS und Polycarbonat, Blends von ABS und Poly-(vinylchlorid) (PVC), Poly-(vinylchlorid), Copolymere von Styrol und Butadien CHIPS), Copolymere von Styrol und Butadien, die auch enthalten Ethylen-Propylen-Kautschuk oder Ethylen/Propylen/alpha-Olefin-Kautschuk oder Butylacrylatkautschuk, thermoplastische Elastomere und thermoplastische Vulkanisate.

12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, worin die Komponente (a) ein Polyolefin, Polycarbonat, ein Polystyrol, ABS, ein Nylon (Polyamid), ein Polyester, ein Polyurethan, ein Polyacrylat, ein Kautschuk-modifiziertes Polystyrol, Poly-(vinylchlorid), Poly-(vinylbutyral), Polyacetal-(polyoxymethylen), oder andere Blends oder Copolymere wie Poly-(ethylen/1,4-cyclohexylen-dimethylen-terephthalat) PETG oder ein Ethylen/Acrylsäure-Copolymer oder Salze hiervon (ein Ionomer) darstellt.

13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, worin die Komponenete (a) eine wässrige Beschichtung darstellt.

14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, die einen stabilisierten Einbrennlack darstellt, worin die Komponente (a) ein Säure-katalysiertes Harz basierend auf einem heiß vernetzbaren Acryl-, Acrylmelamin-, Polyester-, Polyurethan-, Polyamid- oder Alkydharz darstellt.

15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, worin die Komponente (a) eine fotografische Zusammensetzung darstellt.

16. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, worin das organische Material ein Kerzenwachs darstellt.

17. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, die zusätzlich eine wirksame stabilisierende Menge zumindest eines co-additiven Stabilisators, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den phenolischen Antioxidantien, Metallstearaten, Metalloxiden, phosphororganischen Verbindungen, Furanon-Antioxidantien, Hydroxylaminen, UV-Absorbentien, nicht-NOR-gehinderten Aminen, NOR-gehinderten Aminen und Mischungen hiervon, enthält.

18. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, die zusätzlich einen UV-Absorber, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Benzotriazolen, den s-Triazinen, den Oxaniliden, den Salicylaten, den Hydroxybenzophenonen, den Benzoaten und den α-Cyanoacrylaten enthält.

19. Zusammensetzung, die 5-Brom-2-(2-hydroxy-3-α-cumyl-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol darstellt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen