



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 196 01 213 B9 2006.06.08

(12)

Berichtigung der Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **196 01 213.9**
(22) Anmeldetag: **15.01.1996**
(43) Offenlegungstag: **25.07.1996**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **25.08.2005**

(15) Korrekturinformation:
Berichtigung in Anspruch 1
(48) Veröffentlichungstag der Berichtigung: **08.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C09K 15/30 (2006.01)**
C09D 7/12 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)
C07D 251/24 (2006.01)
C07D 249/20 (2006.01)
C09D 133/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
139/95 **18.01.1995** **CH**

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

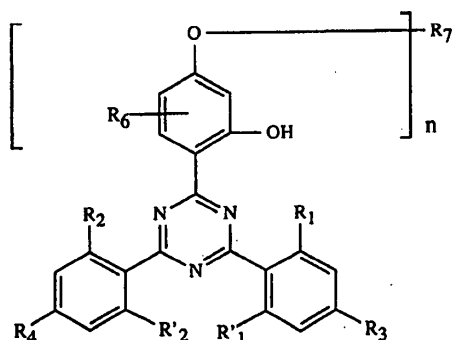
(74) Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(72) Erfinder:
Valet, Andreas, Dr., 79589 Binzen, DE; Rytz, Gerhard, Dr., Bern, CH; Hayoz, Pascal, Dr., Marly, CH

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
EP 04 42 847 A1
EP 04 34 608 A1

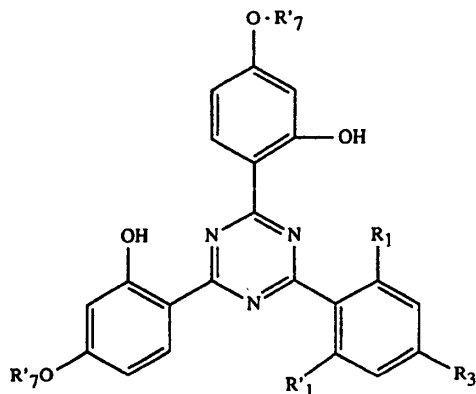
(54) Bezeichnung: **Stabilisatorgemisch, dessen Verwendung und diese enthaltende Zusammensetzungen**

(57) Hauptanspruch: Stabilisator-Gemisch enthaltend eine Verbindung der Formel I



I

und eine Verbindung der Formel II



II

worin n 1 oder 2 ist;
R₁, R₁', R₂ und R₂', unabhängig voneinander, H, C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₆-Alkenyl; C₁-C₁₂-Alkoxy; C₂-C₁₈-Alkenoxy; Halogen; Trifluormethyl; C₇-C₁₁-Phenylalkyl; Phenyl; durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl; Phenoxy; oder durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy darstellen;
R₃ und R₄, unabhängig voneinander, H, C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₆-Alkenyl; C₁-C₁₂-Alkoxy; C₅-C₁₂-Cycloalkoxy; C₂-C₁₈-Alkenoxy; Halogen; Trifluormethyl; C₇-C₁₁-Phenylalkyl; Phenyl; durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl, Phenoxy; oder durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy darstellen;
R₆ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₇-C₁₅-Phenylalkyl ist;
R₇ im Fall n = 1 und R₇', unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl bedeutet; oder C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, welches durch OH, C₁-C₁₈-Alkoxy, Allyloxy, Halogen, -COOH, -COOR₈, -CONH₂, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀), -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)(R₁₀), -NHCOR₁₁, -CN, -OCOR₁₁, Phenoxy und/oder durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy substituiert ist; oder R₇ C₃-C₅₀-Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und...

Die oben angegebenen bibliographischen Daten entsprechen dem aktuellen Stand zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Berichtigung.

Beschreibung

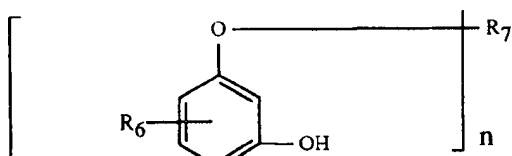
[0001] Die Erfindung betrifft ein neuartiges Stabilisatorgemisch enthaltend Mono- und Bis-Resorcinyltriazine, mit Hilfe dieses Gemisches gegen Schädigung durch Licht, Wärme und Sauerstoff stabilisiertes organisches Material, sowie die entsprechende Verwendung der Gemische als Stabilisatoren für organisches Material.

[0002] Will man die Lichtstabilität eines organischen Materials, insbesondere eines Überzuges, erhöhen, gibt man üblicherweise ein Lichtschutzmittel zu. Eine sehr häufig eingesetzte Klasse von Lichtschutzmitteln sind die UV-Absorber, die das Material durch Absorption der schädlichen Strahlung über Chromophore schützen. Eine wichtige Gruppe von UV-Absorbern stellen die Triphenyl-triazine dar, wie sie unter anderem in den Publikationen US-A-3 118 887, US-A-3 242 175, US-A-3 244 708, EP-A-434 608, US-A-5 364 749, US-A-4 619 956, US-A-5 461 151 beschrieben werden. Einige Bis-Resorcinylderivate aus dieser Gruppe sind beispielsweise in den Publikationen CH-A-480090, CH-A-484695, US-A-3 249 608, US-A-3 244 708, US-A-3 843 371, US-A-4 826 978, EP-A-434 608, US-A-5 364 749, GB-A-2 273 498 und WO-A-94/18278 genannt.

[0003] Auch Stabilisatorgemische enthaltend UV-Absorber vom Typ Triphenyl-triazin und o-Hydroxyphenyl-benzotriazol wurden bereits vorgeschlagen (US-A-5 106 891).

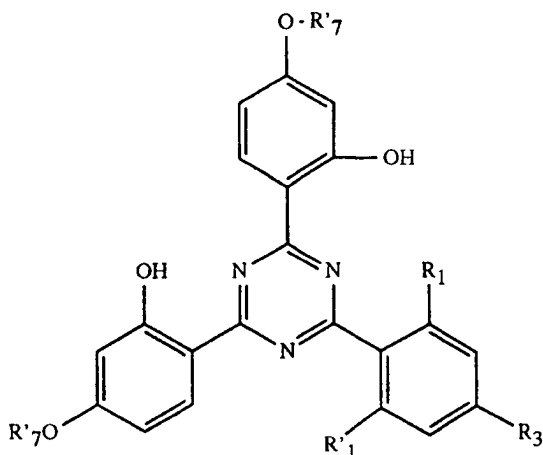
[0004] Es wurde nun gefunden, daß Gemische enthaltend 2 verschiedene Stabilisator Typen aus der Klasse der Triphenyl-triazine überraschenderweise über besonders gute Stabilisatoreigenschaften verfügen.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Stabilisator-Gemisch enthaltend eine Verbindung der Formel I



I

und eine Verbindung der Formel II



II

worin n 1 oder 2 ist;

R₁, R'₁, R₂ und R'₂, unabhängig voneinander, H, C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₆-Alkenyl; C₁-C₁₂-Alkoxy; C₂-C₁₈-Alkenoxy; Halogen; Trifluormethyl; C₇-C₁₁-Phenylalkyl; Phenyl; durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl; Phenyloxy; oder durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyloxy darstellen;

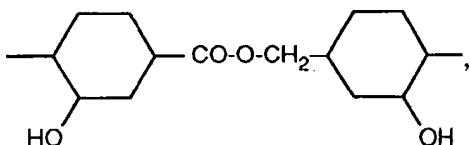
R₃ und R₄, unabhängig voneinander, H, C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₆-Alkenyl; C₁-C₁₂-Alkoxy; C₅-C₁₂-Cycloalkoxy; C₂-C₁₈-Alkenoxy; Halogen; Trifluormethyl; C₇-C₁₁-Phenylalkyl; Phenyl; durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl; Phenyloxy; oder durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes

Phenyloxy darstellen;

R_6 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_7 - C_{15} -Phenylalkyl ist;

R_7 im Fall $n = 1$ und R'_7 , unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl bedeutet; oder C_1 - C_{12} -Alkyl bedeutet, welches durch OH, C_1 - C_{18} -Alkoxy, Allyloxy, Halogen, -COOH, -COOR₈, -CONH₂, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀), -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)(R₁₀), -NHCOR₁₁, -CN, -OCOR₁₁, Phenoxy und/oder durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy substituiert ist; oder R_7 C_3 - C_{50} -Alkyl darstellt, das durch -Unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann; oder R_7 C_3 - C_6 -Alkenyl; Glycidyl; C_5 - C_{12} -Cycloalkyl; durch OH, C_1 - C_4 -Alkyl oder -COOR₁₁ substituiertes Cyclohexyl; unsubstituiertes oder durch OH, Cl oder CH₃ substituiertes C_7 - C_{11} -Phenylalkyl; -CO-R₁₂ oder -SO₂-R₁₃ bedeutet;

R_7 im Fall $n = 2$ C_2 - C_{16} -Alkylen, C_4 - C_{12} -Alkenylen, Xylylen, durch O unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C_3 - C_{20} -Alkylen, oder eine Gruppe einer der Formeln -CH₂CH(OH)CH₂O-R₂₀-OCH₂CH(OH)CH₂-, -CO-R₂₁-CO-, -CO-NH-R₂₂-NH-CO-, -(CH₂)_m-COO-R₂₃-OOC-(CH₂)_m-, worin m eine Zahl aus dem Bereich 1 bis 3 ist, oder



ist;

R_8 C_1 - C_{18} -Alkyl; C_2 - C_{18} -Alkenyl; durch O, NH, NR₉ oder S unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C_3 - C_{50} -Alkyl; durch -P(O)(OR₁₄)₂, -N(R₉)(R₁₀) oder -OCOR₁₁ und/oder OH substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl; Glycidyl; Cyclohexyl; Phenyl; C_7 - C_{14} -Alkylphenyl oder C_7 - C_{11} -Phenylalkyl bedeutet;

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl; C_3 - C_{12} -Alkoxyalkyl; C_4 - C_{16} -Dialkylaminoalkyl oder C_5 - C_{12} -Cycloalkyl bedeuten oder

R_9 und R_{10} zusammen C_3 - C_9 -Alkylen oder -Oxaalkylen oder -Azaalkylen bedeuten;

R_{11} C_1 - C_{18} -Alkyl; C_2 - C_{18} -Alkenyl oder Phenyl bedeutet; oder C_3 - C_{50} -Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann;

R_{12} C_1 - C_{18} -Alkyl; C_2 - C_{18} -Alkenyl; Phenyl; C_1 - C_{18} -Alkoxy; C_3 - C_{18} -Alkenyloxy; durch O, NH, NR₉ oder S unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C_3 - C_{50} -Alkoxy; Cyclohexyloxy; Phenoxy; C_7 - C_{14} -Alkylphenoxy; C_7 - C_{11} -Phenylalkoxy; C_1 - C_{12} -Alkylamino; Phenylamino; Tolylamino oder Naphthylamino bedeutet;

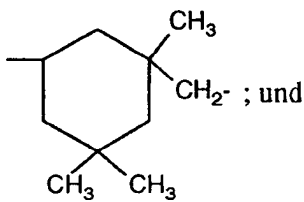
R_{13} C_1 - C_{12} -Alkyl; Phenyl; Naphthyl oder C_7 - C_{14} -Alkylphenyl bedeutet;

R_{14} C_1 - C_{12} -Alkyl, Methylphenyl oder Phenyl bedeutet;

R_{20} C_2 - C_{10} -Alkylen; C_4 - C_{50} -Alkylen welches durch O, Phenylen, oder eine Gruppe -Phenylen-X-Phenylen- unterbrochen ist, worin X -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂- oder -C(CH₃)₂- ist;

R_{21} C_2 - C_{10} -Alkylen, C_2 - C_{10} -Oxaalkylen, C_2 - C_{10} -Thiaalkylen, C_6 - C_{12} -Arylen oder C_2 - C_6 -Alkenylen;

R_{22} C_2 - C_{10} -Alkylen, Phenylen, Tolylen, Diphenylenmethan oder eine Gruppe



R_{23} C_2 - C_{10} -Alkylen oder durch O unterbrochenes C_4 - C_{20} -Alkylen ist.

[0006] Von besonderem technischem Interesse sind Gemische aus Verbindungen der Formeln I und II, deren zum Triazinring p-ständige Hydroxylgruppen verethert oder verestert sind, d.h. deren Reste R_7 ungleich Wasserstoff sind.

[0007] Ein Substituent Halogen bedeutet -F, -Cl, -Br oder -I; bevorzugt ist -F oder -Cl, vor allem -Cl.

[0008] Alkylphenyl bedeutet durch Alkyl substituiertes Phenyl; C_7 - C_{14} -Alkylphenyl umfaßt beispielsweise Methylphenyl (Tolyl), Dimethylphenyl (Xylyl), Trimethylphenyl (Mesityl), Ethylphenyl, Propylphenyl, Butylphenyl, Dibutylphenyl, Pentylphenyl, Hexylphenyl, Heptylphenyl, Octylphenyl.

[0009] Phenylalkyl bedeutet durch Phenyl substituiertes Alkyl; C_7 - C_{11} -Phenylalkyl umfaßt beispielsweise Benzyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl, Phenylpentyl.

[0010] Glycidyl bedeutet 2,3-Epoxypropyl.

[0011] Durch O, NH, NR₉ oder S unterbrochenes und gegebenenfalls durch OH substituiertes Alkyl kann allgemein eines oder mehrere der genannten Heteroatome enthalten, wobei Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelatome nicht benachbart auftreten. In der Regel stehen Heteroatom in der Alkylkette und Hydroxy nicht vicinal; vorzugsweise bindet ein Kohlenstoffatom der Alkylkette an höchstens 1 Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelatom.

[0012] Die Reste R₁, R'₁, R'₂, R₂, R₃, R₄, R₇, R'₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ als Alkyl stellen, im Rahmen der angegebenen Definitionen, verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl dar wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl. Bevorzugt sind R₁, R'₁, R'₂, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ als Alkyl kurzkettig, z.B. C₁-C₈-Alkyl, vor allem Ci-C₄-Alkyl wie Methyl oder Butyl.

[0013] R₁, R'₁, R'₂, R₂, R₃ und R₄ bedeuten, unabhängig voneinander, besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Ethyl oder Isopropyl, vor allem Wasserstoff oder Methyl.

[0014] R₉ oder R₁₀ als C₄-C₁₆-Dialkylaminoalkyl bedeuten Alkyl, welches durch Dialkylamino substituiert ist, wobei der gesamte Rest 4 bis 16 Kohlenstoffatome enthält. Beispiele dafür sind (CH₃)₂N-CH₂-CH₂-; (C₂H₅)₂N-CH₂CH₂-; (C₃H₇)₂N-CH₂CH₂-; (C₄H₉)₂N-CH₂CH₂-; (C₅H₁₁)₂N-CH₂CH₂-; (C₆H₁₃)₂N-CH₂CH₂-; (CH₃)₂N-CH₂CH₂CH₂-8; (C₂H₅)₂N-CH₂CH₂CH₂-; (C₃H₇)₂N-CH₂CH₂CH₂-; (C₄H₉)₂N-CH₂CH₂CH₂-; (C₅H₁₁)₂N-CH₂CH₂CH₂-; (C₆H₁₃)₂N-CH₂CH₂CH₂-.

[0015] R₉ und R₁₀ in der gemeinsamen Bedeutung C₃-C₉-Alkylen oder -Oxaalkylen oder -Azaalkylen stellen, zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, allgemein einen 5- bis 9-gliedrigen Ring dar, der 3 bis 9 Kohlenstoffatome enthält und weitere Stickstoff- oder Sauerstoffatome enthalten kann, wobei direkt benachbarte Stickstoff- oder Sauerstoffatome (Strukturen vom Typ Hydrazin, Oxyamin oder Peroxid) ausgeschlossen sind. Beispiele dafür sind u.a. Pyrrolidino, Piperidino, Piperazino, Morpholino.

[0016] Das erfindungsgemäße Gemisch enthält häufig Verbindungen der Formeln I und II, deren gleichnamige Reste im Rahmen der angegebenen Definition unterschiedlich sind; so kann das erfindungsgemäße Gemisch beispielsweise eine Mischung sein aus einer Verbindung der Formel I, worin R₁, R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff bedeuten, und einer Verbindung der Formel II, worin R₁ und R₃ Methyl sind.

[0017] Von besonderem technischem Interesse sind Gemische aus Verbindungen der Formeln I und II, worin gleichnamige Reste gleiche Bedeutungen haben.

[0018] Ebenfalls von besonderem Interesse zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Gemischen sind Verbindungen der Formel I, worin R₁ und R₂ gleich sind und worin R₃ und R₄ ebenfalls gleich sind und worin R'₁ und R'₂ ebenfalls gleich sind, vor allem diejenigen, worin R₁ bis R₄ Methyl sind und R'₁ und R'₂ Wasserstoff oder Methyl sind. n ist bevorzugt 1.

[0019] R₇ bzw. R'₇ als unsubstituiertes oder substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl ist beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclohexyl oder Acetyloxycyclohexyl; bevorzugt ist Cyclohexyl und Cyclododecyl.

[0020] Tragen Alkylreste weitere Substituenten oder stellen einzelne Reste Alkylen dar, können freie Valenzen sowie Bindungen an Substituenten von demselben oder von verschiedenen Kohlenstoffatomen ausgehen. Vorzugsweise gehen Bindungen zu Heteroatomen von verschiedenen Kohlenstoffatomen aus.

[0021] So umfassen R₇ und R'₇ als substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl beispielsweise Hydroxyalkyl wie 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxypropyl; Alkoxyhydroxyalkyl wie 2-Hydroxy-3-methoxypropyl, 2-Hydroxy-3-ethoxypropyl, 2-Hydroxy-3-butoxypropyl, 2-Hydroxy-3-hexoxypropyl oder 2-Hydroxy-3-(2-ethylhexyloxy)-propyl; Alkoxy-carbonylalkyl wie Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, Octyloxycarbonylmethyl, 1-Octyloxycarbonyl-1-methyl-methyl, 1-Octyloxycarbonyl-1-ethyl-methyl oder 1-Octyloxycarbonyl-1-hexyl-methyl; oder Alkanoyloxyalkyl oder Alkenoyloxyalkyl wie 2-(Acetyloxy)-ethyl, 2-Acryloxyethyl oder 2-Methacryloxyethyl; oder beispielsweise 3-Acryloxy- oder 3-Methacryloxy-2-hydroxy-propyl.

[0022] R₇ bzw. R'₇ als Alkyl, das durch OH, Alkoxy, Phenoxy, -COOR₈, und/oder -OCOR₁₁ substituiert ist, um-

faßt beispielsweise folgende Bedeutungen: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{R}_{19}$, worin R_{19} eine der oben für Alkyl angegebenen Bedeutungen hat oder z.B. Phenyl, Acetyl, Propionyl, Acryloyl oder Methacryloyl darstellen kann; oder Alkyloxycarbonylalkyl; als Beispiele für solche Reste seien genannt $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_{12-14}-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$.

[0023] R_7 , R'_7 , R_8 und R_{11} als durch O unterbrochenes und gegebenenfalls durch OH substituiertes Alkyl kann

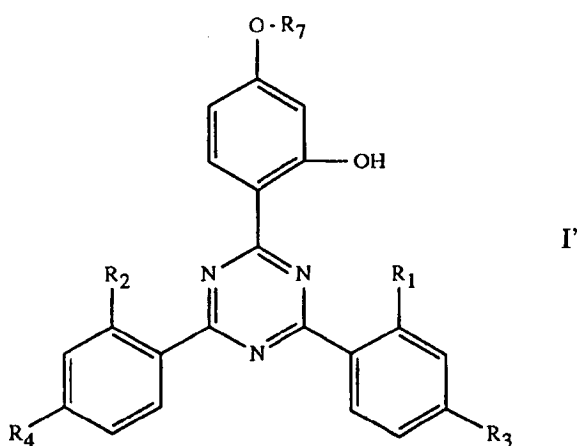
ein oder mehrere O unterbrochen und durch ein oder mehrere OH substituiert sein. Vorzugsweise sind diese Reste durch mehrere O, z.B. 2-12 Sauerstoffatome, unterbrochen und unsubstituiert oder durch 1-2 OH substituiert. Bevorzugt entsprechen R_8 oder R_{11} in dieser Bedeutung der Formel $-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}-\text{O})_i-\text{R}_{18}$, und R'_7 bzw. R_7 einer der Formeln $-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}-\text{O})_i-\text{R}_{18}$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}-\text{O})_i-\text{R}_{18}$, wobei i eine Zahl aus dem Bereich 1-16, insbesondere aus dem Bereich 2-12, vor allem 4-10, darstellt, R_{15} H oder Methyl ist und R_{18} H, C_1 - C_{18} -Alkyl, Phenyl oder C_7 - C_{10} -Alkylphenyl bedeutet. Ein typisches Beispiel für solche Reste ist Polyoxyethylen, beispielsweise solches mit 4-10 Ethylenoxy-Einheiten, welches am Kettenende eine freie Hydroxylgruppe trägt oder durch Alkyl abgesättigt ist.

[0024] Vorzugsweise bedeutet R_6 entweder Wasserstoff oder der Rest steht in Position 5 (p-Stellung zu OH und o-Stellung zu OR_7). Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen, worin R_6 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_7 - C_{15} -Phenylalkyl, insbesondere Wasserstoff ist.

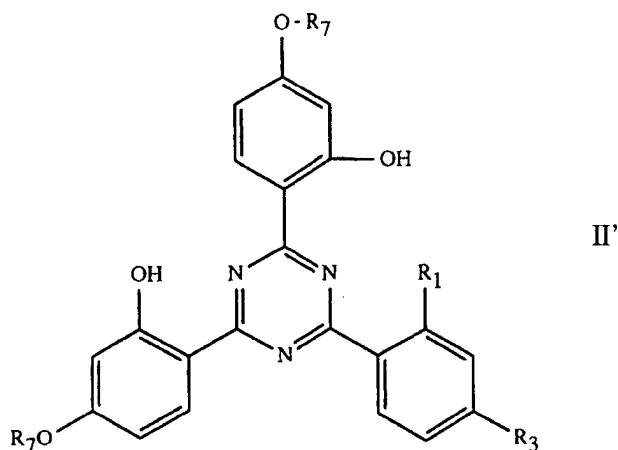
[0025] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_7 , R_8 , R_{11} und R_{12} als Alkenyl umfaßt im Rahmen der angegebenen Bedeutungen u.a. Alkyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Octadec-2-enyl, n-Octadec-4-enyl. Bei R_7 , R_{11} und R_{12} ist beispielsweise auch die Bedeutung Vinyl möglich. R_{11} und R_{12} als Alkenyl stellen besonders bevorzugt $-\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ dar.

[0026] Aryl steht allgemein für einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, beispielsweise für Phenyl, Biphenyl oder Naphthyl. Aralkyl bezeichnet allgemein durch Aryl substituiertes Alkyl; so beinhaltet C_7 - C_{12} -Aralkyl z.B. Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl, Phenylpentyl und Phenylhexyl; bevorzugt sind Benzyl und α -Methylbenzyl. Alkylaryl steht für durch Alkyl substituiertes Aryl; C_7 - C_{18} -Alkylaryl beinhaltet unter anderem Methylphenyl (Tolyl), Dimethylphenyl (Xylol), Trimethylphenyl, Tetramethylphenyl, Pentamethylphenyl, Ethylphenyl, Propylphenyl (z.B. Cumyl), Butylphenyl (z.B. tert. Butylphenyl), Methylbutylphenyl, Dibutylphenyl, Pentylphenyl, Hexylphenyl, Dihexylphenyl, Heptylphenyl, Octylphenyl, Nonylphenyl, Decylphenyl, Undecylphenyl, Dodecylphenyl, Methylnaphthyl, Dimethylnaphthyl, Ethylnaphthyl, Propylnaphthyl, Butylnaphthyl, Pentylnaphthyl, Hexylnaphthyl, Heptylnaphthyl, Octylnaphthyl; von besonderer Bedeutung sind davon beispielsweise Tolyl, Xylol, Propylphenyl und Butylphenyl.

[0027] Die Erfindung betrifft beispielsweise ein Gemisch enthaltend eine Verbindung der



und eine Verbindung der Formel II'



worin R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, H, C_1 - C_{12} -Alkyl; C_2 - C_6 -Alkenyl; C_1 - C_{12} -Alkoxy; C_2 - C_{18} -Alkenoxy; Halogen; Trifluormethyl; C_7 - C_{11} -Phenylalkyl; Phenyl; durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl; Phenoxy; oder durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy darstellen;

R_3 und R_4 , unabhängig voneinander, H, C_1 - C_{12} -Alkyl; C_2 - C_6 -Alkenyl; C_1 - C_{12} -Alkoxy; C_2 - C_{18} -Alkenoxy; Halogen; Trifluormethyl; C_7 - C_{11} -Phenylalkyl; Phenyl; durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl; Phenoxy; oder durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy darstellen;

R_7 Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl bedeutet; oder C_1 - C_{12} -Alkyl bedeutet, welches durch OH, C_1 - C_{18} -Alkoxy, Halogen, -COOH, -COOR₈, -CONH₂, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀), -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)(R₁₀), -NHCOR₁₁, -CN, -OCOR₁₁, Phenoxy und/oder durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy substituiert ist; oder R_7 C_3 - C_{50} -Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann; oder R_7 C_3 - C_6 -Alkenyl; Glycidyl; C_5 - C_{12} -Cycloalkyl; durch OH, C_1 - C_4 -Alkyl oder -OCOR₁₁ substituiertes Cyclohexyl; unsubstituiertes oder durch OH, Cl oder CH₃ substituiertes C_7 - C_{11} -Phenylalkyl; -CO-R₁₂ oder -SO₂-R₁₃ bedeutet;

R_8 C_1 - C_{18} -Alkyl; C_2 - C_{18} -Alkenyl; durch O, NH, NR₉ oder S unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C_3 - C_{50} -Alkyl; durch -P(O)(OR₁₄)₂, -N(R₉)(R₁₀) oder -OCOR₁₁ und/oder OH substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl; Glycidyl; Cyclohexyl; Phenyl; C_7 - C_{14} -Alkylphenyl oder C_7 - C_{11} -Phenylalkyl bedeutet;

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl; C_3 - C_{12} -Alkoxyalkyl; C_4 - C_{16} -Dialkylaminoalkyl oder C_5 - C_{12} -Cycloalkyl bedeuten oder R_9 und R_{10} zusammen C_3 - C_9 -Alkylen oder -Oxaalkylen oder -Azaalkylen bedeuten;

R_{11} C_1 - C_{18} -Alkyl; C_2 - C_{18} -Alkenyl oder Phenyl bedeutet; oder C_3 - C_{50} -Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann;

R_{12} C_1 - C_{18} -Alkyl; C_2 - C_{18} -Alkenyl; Phenyl; C_1 - C_{12} -Alkoxy; Phenoxy; C_1 - C_{12} -Alkylamino; Phenylamino; Tolylamino oder Naphthylamino bedeutet;

R_{13} C_1 - C_{12} -Alkyl; Phenyl; Naphthyl oder C_7 - C_{14} -Alkylphenyl bedeutet; und

R_{14} C_1 - C_{12} -Alkyl, Methylphenyl oder Phenyl bedeutet.

[0028] Die erfindungsgemäßen Gemische enthalten vorzugsweise auf 1 Gewichtsteil einer Verbindung der Formel I 0,2 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,3 bis 3 Gewichtsteile, einer Verbindung der Formel II.

[0029] Bevorzugt sind Gemische aus Verbindungen der Formeln I und II, worin

R_1 , R'_1 , R'_2 und R_2 , unabhängig voneinander, H, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten;

R_3 und R_4 , unabhängig voneinander, H, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Cl, F, Phenyl oder Phenoxy darstellen;

R_7 im Fall $n = 1$ und R'_7 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Allyl, Glycidyl oder Benzyl bedeutet; oder C_1 - C_{12} -Alkyl darstellt, welches durch OH, C_1 - C_{18} -Alkoxy, Phenoxy -COOR₈, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀) und/oder -OCOR₁₁ substituiert ist; oder R_7 -(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈ oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈ ist, wobei i eine Zahl aus dem Bereich 1-12 darstellt;

R_7 im Fall $n = 2$ C_2 - C_{16} -Alkylen, C_4 - C_{12} -Alkenylen, Xylylen, oder durch O unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C_3 - C_{20} -Alkylen ist;

R_8 C_1 - C_{12} -Alkyl; C_3 - C_{18} -Alkenyl; durch O unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C_3 - C_2 -p-Alkyl; oder durch -P(O)(OR₁₄)₂ substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet;

R_9 und R_{10} , unabhängig voneinander, C_1 - C_8 -Alkyl oder Cyclohexyl bedeuten; oder R_9 und R_{10} zusammen Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen bedeuten;

R_{11} C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl oder Phenyl bedeutet; oder C_3 - C_{20} -Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann; und

R_{14} C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet;

R₁₅ H oder Methyl ist; und

R₁₈ H, C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder C₇-C₁₀-Alkylphenyl bedeutet.

[0030] Besonders bevorzugt sind Gemische aus Verbindungen der Formeln I und II, worin n 1 ist; R₇ und R'₇ Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; durch OH, C₁-C₁₈-Alkoxy, -COOR₈, -CON(R₉)(R₁₀), Phenoxy und/oder -OCOR₁₁ substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl; Glycidyl oder Benzyl bedeutet; oder R₇ -(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈ oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈ ist, wobei i eine Zahl aus dem Bereich 2-12 darstellt; R₈ C₁-C₁₂-Alkyl; C₃-C₁₂-Alkenyl; durch O unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C₆-C₂₀-Alkyl; oder durch -P(O)(OR_{14/2}) substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet; R₉ und R₁₀ C₄-C₈-Alkyl bedeuten; R₁₁ C₁-C₈-Alkyl oder C₂-C₃-Alkenyl bedeutet; oder C₃-C₂₀-Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann; R₁₄ C₁-C₄-Alkyl bedeutet; R₁₅ Wasserstoff ist; und R₁₈ H, C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder C₇-C₁₀-Alkylphenyl bedeutet.

[0031] Darunter sind diejenigen besonders bevorzugt, worin n 1 ist; R₁ und R₂, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder Methyl oder Methoxy sind; R'₁ und R'₂, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder Methyl sind; R₃ und R₄, unabhängig voneinander, H, Cl, C₁-C₄-Alkyl, Allyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl darstellen; R₆ Wasserstoff ist; R₇ und R'₇ C₁-C₁₈-Alkyl oder Benzyl sind; oder durch OH, C₁-C₁₈-Alkoxy, Phenoxy, -COOR₈ und/oder -OCOR₁₁ substituiertes C₂-C₆-Alkyl darstellen; R₈ C₁-C₈-Alkyl oder C₃-C₈-Alkenyl; und R₁₁ C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₃-Alkenyl bedeutet.

[0032] Gemische aus Verbindungen der Formeln I und II, worin n 1 ist; R₁ und R₂ unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methoxy oder Methyl oder sind; R'₁ und R'₂ Wasserstoff sind; R₃ und R₄, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Phenyl, Methoxy oder Methyl sind; R₆ Wasserstoff ist; R₇ und R'₇, unabhängig voneinander, C₁-C₁₈-Alkyl oder eine Gruppe -CH₂CH(OH)CH₂O-R₁₉ ist; und R₁₉ C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder C₃-C₅-Alkenyl bedeuten, stellen einen Gegenstand von besonders hervorgehobenem Interesse dar.

[0033] Die Verbindungen der Formeln I und II sind größtenteils bekannt; Beispiele für bekannte Verbindungen sind u.a., 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-tridecyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin (Formel I) oder 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin (Formel II).

[0034] Die Herstellung der Verbindungen der Formeln I und II kann z.B. gemäß oder in Analogie zu einer der in EP-A-434 608 oder in der Publikation von H. Brunetti und C.E. Lüthi, Helv. Chim. Acta 55, 1566 (1972), angegebenen Methoden durch Friedel-Crafts-Addition von Halogentriazinen an entsprechende Phenole erfolgen. Daran kann sich eine weitere Umsetzung nach bekannten Methoden anschließen zu Verbindungen der Formel I oder II, worin R₇ ungleich Wasserstoff ist; solche Umsetzungen und Verfahren sind beispielsweise beschrieben in EP-A-434 608, Seite 15, Zeile 11, bis Seite 17, Zeile 1.

[0035] Die erfindungsgemäßen Gemische können nach den in der Technik bekannten Methoden aus den Einzelverbindungen der Formeln I und II erhalten werden, beispielsweise durch Vermischen, gemeinsames Vermahlen oder gemeinsames Kristallisieren. Auch ein Vermischen durch Einarbeiten der Verbindungen der Formeln I und II in das zu stabilisierende Substrat ist möglich; die Einarbeitung der Einzelverbindungen kann dabei gleichzeitig oder nacheinander erfolgen, beispielsweise durch gemeinsames Extrudieren. Auch die Herstellung eines Gemisches aus Verbindungen der Formeln I und II durch gemeinsame Synthese ist möglich.

[0036] Das erfindungsgemäße Gemisch aus Verbindungen der Formeln I und II ist verwendbar als Stabilisa-

tor für organische Materialien gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff oder Hitze. Ganz besonders eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Lichtstabilisatoren (UV-Absorber).

[0037] Besondere Vorteile des erfindungsgemäßen Gemisches sind unter anderem die hervorragende Beständigkeit des stabilisierten Materials gegen Einflüsse durch Witterung und Licht, sowie hervorragende Photostabilität des eingearbeiteten Stabilisatorgemisches. Auch die ausgezeichnete Substratkompatibilität des erfindungsgemäßen Gemisches verdient Erwähnung.

[0038] Die zu stabilisierenden Materialien können z.B. Oele, Fette, Wachse, Kosmetika oder Biocide sein. Von besonderem Interesse ist die Verwendung in polymeren Materialien, wie sie in Kunststoffen, Kautschuken, Anstrichstoffen, photographischem Material oder Klebstoffen vorliegen. Beispiele für Polymere und andere Substrate, die auf diese Weise stabilisiert werden können, sind die folgenden:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (VLDPE).

Polyolefine, d.h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:

a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).

b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.

2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-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 Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.

4. Kohlenwasserstoffharze (z.B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) 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, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate 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 deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.
8. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.
9. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.
10. Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymer.
11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.
12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.
13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.
14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.
15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.
16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").
17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.
18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.
19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.
20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.
21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.
22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.
23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.
24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.

25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.
26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z.B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z.B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden.
27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.
28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.

[0039] Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine Zusammensetzung enthaltend

- A) ein gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Hitze empfindliches organisches Material und
B) als Stabilisator ein Gemisch enthaltend eine Verbindung der Formel I und eine Verbindung der Formel II.

[0040] Vom Interesse ist auch ein Verfahren zum Stabilisieren von organischem Material gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Hitze, dadurch gekennzeichnet, daß man diesem als Stabilisator ein Gemisch enthaltend eine Verbindung der Formel I und eine Verbindung der Formel II zusetzt. Die Erfindung betrifft somit die Verwendung eines Gemisches enthaltend eine Verbindung der Formel I und eine Verbindung der Formel II zum Stabilisieren von organischem Material gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Hitze.

[0041] Die Menge des zu verwendenden Stabilisators richtet sich nach dem zu stabilisierenden organischen Material und der beabsichtigten Verwendung des stabilisierten Materials. Im allgemeinen enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung auf 100 Gew.-Teile der Komponente A 0,01 bis 15, besonders 0,05 bis 10, und vor allem 0,1 bis 5 Gew.-Teile des Stabilisators (Komponente B).

[0042] Der Stabilisator (Komponente B) kann auch ein Gemisch sein von drei oder mehr Verbindungen, vorausgesetzt, daß mindestens eine Verbindung vom Typ der Formel I und mindestens eine Verbindung vom Typ der Formel II enthalten ist. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außer dem erfindungsgemäßen Verbindungsgemisch noch andere Stabilisatoren oder sonstige Zusätze enthalten, wie z.B. Antioxidantien, weitere Lichtschutzmittel, Metalldeaktivatoren, Phosphite oder Phosphonite. Beispiele hierfür sind die folgenden Stabilisatoren:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Ditert-butyl-4-iso-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, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z.B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyl-oxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, z.B. α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E).

1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 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), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

1.6. Alkyliden-Bisphenole, z.B. 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(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 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-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercapto-butan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.
- 1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-mercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiote-rephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercap-toacetat.
- 1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylpenzyl)-malonat, Didodecylmercaptoe-thyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phe-nyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.
- 1.9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z.B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyl)-phenol.
- 1.10. Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercap-to-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxypheno-xy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydro-xy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohe-xy-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.
- 1.11. Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diet-hyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphospho-nat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydro-xybenzyl-phosphonsäure-monoethylesters.
- 1.12. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-bu-tyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.
- 1.13 Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.
- 1.14 Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.
- 1.15 Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-oc-tan.
- 1.16. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trime-thylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.
- 1.17 Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-bu-tyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tertbutyl-4-hydroxyphenylpropio-nyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.
- 1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C).
- 1.19. Aminische Antioxidantien, wie z.B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-pheny-

lendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p'-Di-tertoctyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diamino-diphenyl-methan, 4,4'-Diamino-diphenyl-methan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenyl-methan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl-phenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethylendiamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoensäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoensäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoensäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoensäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoensäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

2.4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Outylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrioltriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetrame-

thyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan, Umsetzungsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decan und Epichlorhydrin, Malonsäure[(4-methoxyphenyl)-methyl-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)]-diester, N,N'-Bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin, Poly-[methylpropyl-3-oxo-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]-siloxan, Reaktionsprodukt aus Maleinsäureanhydrid- α -olefin-copolymer und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin bzw. 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin.

2.7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyl-oxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.

3. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamin-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

5. Hydroxylamine wie z.B. N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecyl-hydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgfettaminen.

6. Nitrone wie z.B. N-Benzyl-alpha-phenyl-nitron, N-Ethyl-alpha-methyl-nitron, N-Octyl-alpha-heptyl-nitron, N-Lauryl-alpha-undecyl-nitron, N-Tetradecyl-alpha-tridecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-penta-

decyl-nitron, N-Heptadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-hexadecyl-nitron, Nitron abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen hergestellt aus hydrierten Talgfettaminen.

7. Thiosynergisten wie z.B. Thiodipropionsäure-di-laurylester oder Thiodipropionsäure-di-stearylester.

8. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z.B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis(β -dodecylmercapto)-propionat.

9. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

10. Basische Co-Stabilisatoren, wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

11. Nukleierungsmittel, wie z.B. anorganische Stoffe wie z.B. Talk, Metalloxide wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von vorzugsweise Erdalkalimetallen; organische Verbindungen wie Mono- oder Polycarbonsäuren sowie ihre Salze wie z.B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen wie z.B. ionische Copolymerisate ("Ionomere").

12. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

13. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

14. Benzofuranone bzw. Indolinone, wie z.B. in US-A-4 325 863, US-A-4 338 244, US-A-5 175 312, US-A-5 216 052, US-A-5 252 643, DE-A-4 316 611, DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 oder EP-A-0 591 102 beschrieben, oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-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-pivaloyloxy-phenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

[0043] Die Art und Menge der zugesetzten weiteren Stabilisatoren wird von der Art des zu stabilisierenden Substrates und dessen Verwendungszweck bestimmt; häufig werden 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das zu stabilisierende Polymer verwendet.

[0044] Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäßen Stabilisatorgemische einsetzen in Zusammensetzungen, die als Komponente A ein synthetisches organisches Polymer, insbesondere ein thermoplastisches Polymer, ein Bindemittel für Überzüge wie beispielsweise Lacke, oder ein photographisches Material enthalten. Als thermoplastische Polymere kommen beispielsweise Polyolefine sowie Polymere in Frage, die Heteroatome in der Hauptkette enthalten. Bevorzugt sind auch solche Zusammensetzungen, worin Komponente A ein thermoplastisches Polymer ist, das Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, insbesondere Stickstoff oder Sauerstoff, in der Hauptkette enthält. Beispiele für solche Polymere sind die folgenden Klassen von thermoplastischen Polymeren:

1. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

2. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

3. Polyamide und Copolyamide, z.B. solche, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einen Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid, Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

4. Polyharnstoffe, Polyamide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.

5. Polyester, z.B. solche, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

Bei diesen Temperaturen sind die meisten der üblichen Lichtstabilisatoren und Antioxidantien instabil und beginnen sich zu zersetzen. Die oben erwähnten erfindungsgemäßen Triazinderivate sind jedoch extrem temperaturstabil und sind daher für die Stabilisierung der genannten Polymeren besonders geeignet.

[0047] Von Interesse sind auch Zusammensetzungen, worin Komponente (A) ein Polyolefin ist, beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen.

[0048] Die Einarbeitung in die organischen Polymere, beispielsweise in die synthetischen organischen, insbesondere thermoplastischen Polymere, kann durch Zusatz der erfindungsgemäßen Gemische und gegebenenfalls weiterer Additive nach den in der Technik üblichen Methoden erfolgen. Die Einarbeitung kann zweckmäßig vor oder während der Formgebung, beispielsweise durch Mischen der pulverförmigen Komponenten oder durch Zusatz des Stabilisators zur Schmelze oder Lösung des Polymeren, oder durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das Polymere, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels erfolgen. Im Fall von Elastomeren können diese auch als Latices stabilisiert werden. Eine weitere Möglichkeit der Einarbeitung der erfindungsgemäßen Gemische in Polymere besteht in deren Zugabe vor oder während der Polymerisation der entsprechenden Monomeren bzw. vor der Vernetzung.

[0049] Die erfindungsgemäßen Gemische können auch in Form eines Masterbatches, der diese Verbindungen beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.% enthält, den zu stabilisierenden Kunststoffen zugesetzt werden.

[0050] Zweckmäßig kann die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Gemische nach folgenden Methoden erfolgen:

- als Emulsion oder Dispersion (z.B. zu Latices oder Emulsionspolymeren)
- als Trockenmischung während des Vermischens von Zusatzkomponenten oder Polymermischungen
- durch direktes Zugeben in die Verarbeitungsapparatur (z.B. Extruder, Innenmischer usw.)
- als Lösung oder Schmelze.

[0051] Die so erhaltenen stabilisierten Polymerzusammensetzungen können nach den üblichen Methoden, wie z.B. durch Heißpressen, Spinnen, Extrudieren oder Spritzgießen, in geformte Gegenstände überführt werden, wie z.B. in Fasern, Folien, Bändchen, Platten, Stegplatten, Gefäße, Rohre und sonstige Profile.

[0052] Von Interesse ist daher weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung zur Herstellung eines geformten Gegenstandes.

[0053] Von Interesse ist auch die Verwendung in Mehrschichtsystemen. Hierbei wird eine erfindungsgemäße Polymerenzusammensetzung mit einem relativ hohen Gehalt an erfindungsgemäßigem Stabilisator, beispielsweise 5-15 Gew.-%, in dünner Schicht (10-100 µm) auf einen geformten Gegenstand aus einem Polymer, das wenig oder keinen Stabilisator der Formel I enthält, aufgebracht. Das Aufbringen kann zugleich mit der Formgebung des Grundkörpers geschehen, z.B. durch sogenannte Coextrusion. Das Aufbringen kann aber auch auf den fertig geformten Grundkörper geschehen, z.B. durch Lamination mit einem Film oder durch Beschichtung mit einer Lösung. Die äußere Schicht bzw. die äußeren Schichten des fertigen Gegenstandes haben die Funktion eines UV-Filters, der das Innere des Gegenstandes gegen UV-Licht schützt. Die äußere Schicht enthält vorzugsweise 5-15 Gew.%, insbesondere 5-10 Gew.%, mindestens einer Verbindung der Formel I und einer Verbindung der Formel II.

[0054] Die so stabilisierten Polymere zeichnen sich aus durch hohe Witterungsbeständigkeit, vor allem durch hohe Beständigkeit gegen UV-Licht. Sie behalten dadurch auch im Außengebrauch lange Zeit ihre mechanischen Eigenschaften sowie ihre Farbe und ihren Glanz.

[0055] Ebenfalls von besonderem Interesse ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische enthaltend Verbindungen der Formel I und der Formel II als Stabilisatoren für Überzüge, beispielsweise für Lacke. Gegenstand der Erfindung sind daher auch solche Zusammensetzungen, deren Komponente A ein filmbildendes Bindemittel für Überzüge ist.

[0056] Das erfindungsgemäße Überzugsmittel enthält vorzugsweise auf 100 Gew.-Teile festes Bindemittel A 0,01-10 Gew.-Teile B, insbesondere 0,05-10 Gew.-Teile B, vor allem 0,1-5 Gew.-Teile B.

[0057] Auch hier sind Mehrschichtsysteme möglich, wobei die Konzentration des erfindungsgemäßen Stabilisatorgemisches (Komponente B) in der Deckschicht höher sein kann, beispielsweise 1 bis 15 Gew.-Teile B,

vor allem 3-10 Gew.-Teile B auf 100 Gew.-Teile festes Bindemittel A.

[0058] Die Verwendung des erfindungsgemäßen Gemisches als Stabilisator in Überzügen bringt den zusätzlichen Vorteil mit sich, daß der Delaminierung, d.h. dem Abblättern des Überzuges von Substrat, vorgebeugt wird. Dieser Vorteil kommt insbesondere bei metallischen Substraten zum tragen, auch bei Mehrschichtsystemen auf metallischen Substraten.

[0059] Als Bindemittel (Komponente A) kommen prinzipiell alle in der Technik gebräuchlichen in Betracht, beispielsweise solche, wie sie beschrieben sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991. Allgemein handelt es sich um ein filmbildendes Bindemittel basierend auf einem thermoplastischen oder thermohärtbaren Harz, vorwiegend auf einem thermohärtbaren Harz. Beispiele hierfür sind Alkyd-, Acryl-, Polyester-, Phenol-, Melamin-, Epoxid-, Polyurethanharze und deren Gemische.

[0060] Komponente A kann ein kalt aushärtbares oder ein heiß aushärtbares Bindemittel sein, wobei die Zugabe eines Härtungskatalysators vorteilhaft sein kann. Geeignete Katalysatoren, die die Aushärtung des Bindemittels beschleunigen, sind beispielsweise beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 18, S. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

[0061] Bevorzugt sind Überzugsmittel, worin die Komponente A ein Bindemittel aus einem funktionellen Acrylatharz und einem Vernetzer ist.

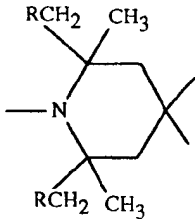
[0062] Beispiele von Überzugsmitteln mit speziellen Bindemitteln sind:

1. Lacke auf Basis von kalt- oder heiß-vernetzbaren Alkyd-, Acrylat-, Polyester-, Epoxid- oder Melaminharzen oder Mischungen solcher Harze, gegebenenfalls mit Zusatz eines Härtungskatalysators;
2. Zweikomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Acrylat-, Polyester- oder Polyetherharzen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;
3. Einkomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von blockierten Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten, die während des Einbrennens deblockiert werden;
4. Zweikomponentenlacke auf Basis von (Poly)ketiminen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;
5. Zweikomponentenlacke auf Basis von (Poly)ketiminen und einem ungesättigten Acrylatharz oder einem Polyacetoacetatharz oder einem Methacrylamidoglykolatmethylester;
6. Zweikomponentenlacke auf Basis von carboxyl- oder aminogruppenhaltigen Polyacrylaten und Polyepoxiden;
7. Zweikomponentenlacke auf Basis von anhydridgruppenhaltigen Acrylatharzen und einer Polyhydroxy- oder Polyaminokomponente;
8. Zweikomponentenlacke auf Basis von acrylhaltigen Anhydriden und Polyepoxiden;
9. Zweikomponentenlacke auf Basis von (Poly)oxazolinen und anhydridgruppenhaltigen Acrylatharzen oder ungesättigten Acrylatharzen oder aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;
10. Zweikomponentenlacke auf Basis von ungesättigten Polyacrylaten und Polymalonaten;
11. thermoplastische Polyacrylatlacke auf Basis von thermoplastischen Acrylatharzen oder fremdvernetzenden Acrylatharzen in Kombination mit veretherten Melaminharzen;
12. Lacksysteme auf Basis von siloxanmodifizierten oder fluormodifizierten Acrylatharzen.

[0063] Das erfindungsgemäße Überzugsmittel enthält vorzugsweise neben den Komponenten A und B als Komponente C ein Lichtschutzmittel vom Typ der sterisch gehinderten Amine und/oder der 2-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazole, beispielsweise wie sie in obiger Liste unter den Punkten 2.1 und 2.6 aufgeführt sind.

[0064] Zur Erzielung maximaler Lichtbeständigkeit ist vor allem der Zusatz von sterisch gehinderten Aminen, wie sie in der genannten Liste unter 2.6 aufgeführt sind, von Interesse. Die Erfindung betrifft daher auch ein Überzugsmittel, das neben den Komponenten A, und B als Komponente C ein Lichtschutzmittel vom Typ der sterisch gehinderten Amine enthält.

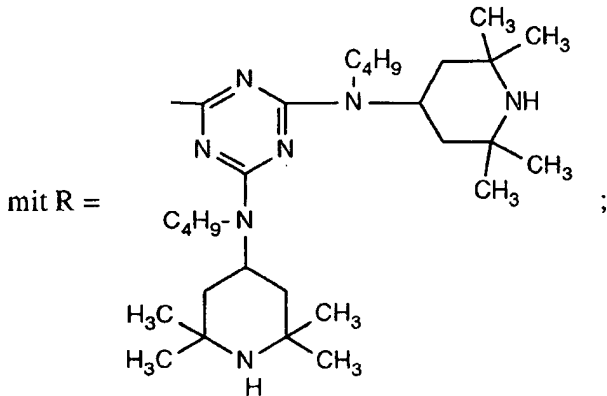
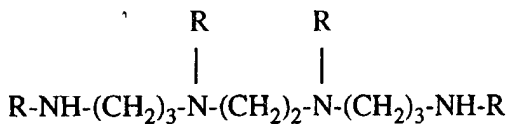
[0065] Vorzugsweise handelt es sich dabei um ein 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivat, das mindestens eine Gruppe der Formel

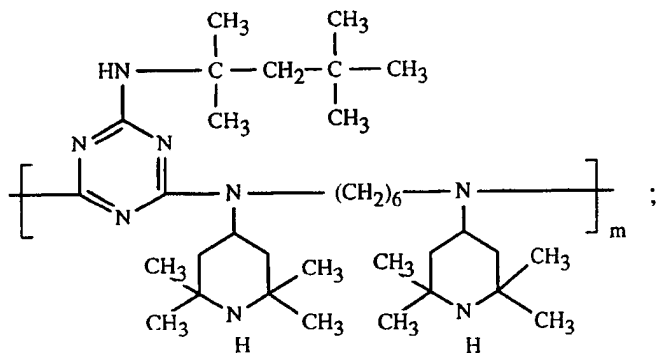
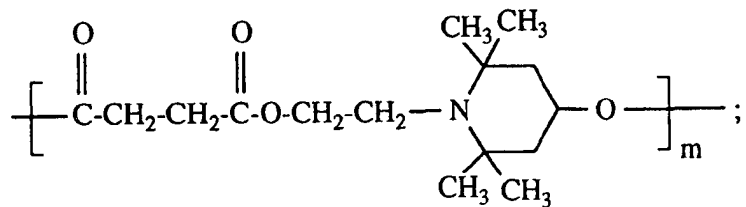
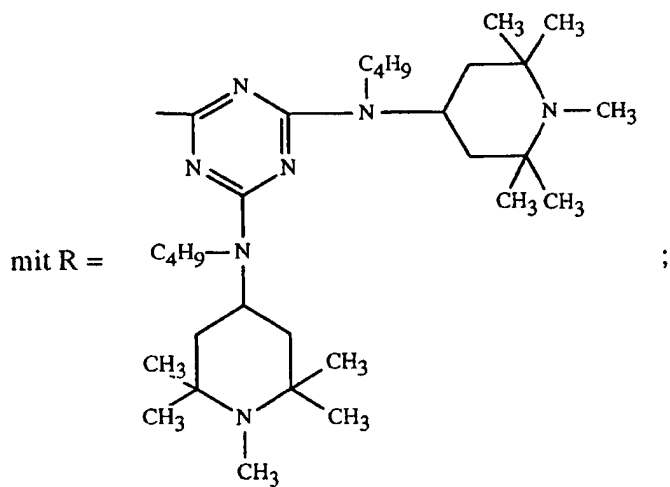
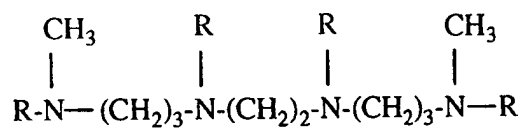


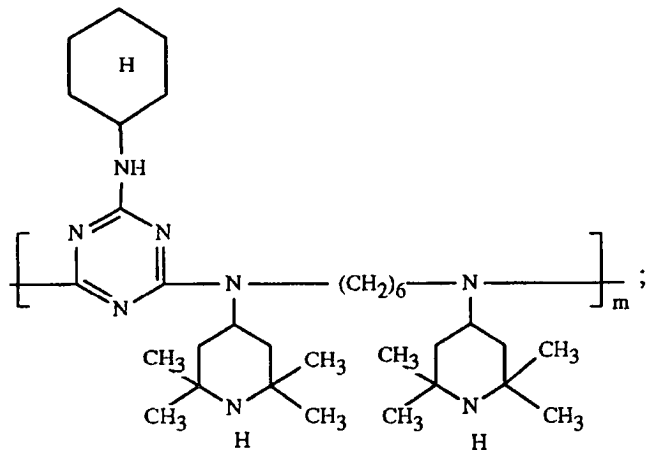
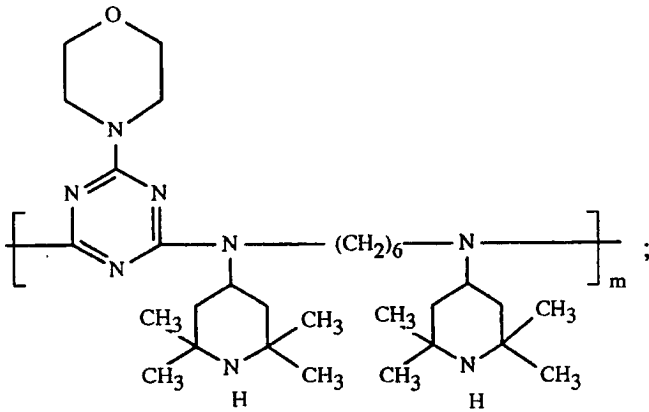
enthält, worin R Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff, ist.

[0066] Die Komponente C wird vorzugsweise in einer Menge von 0,05-5 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des festen Bindemittels verwendet.

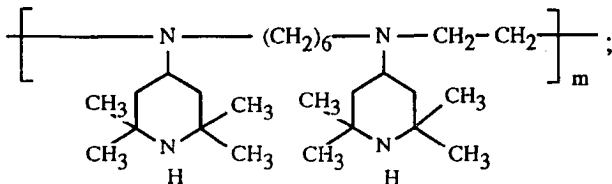
[0067] Beispiele für als Komponente C verwendbare Tetraalkylpiperidinderivate sind der EP-A-356677, Seiten 3-17, Abschnitte a) bis f) zu entnehmen. Die genannten Abschnitte dieser EP-A werden als Teil der vorliegenden Beschreibung betrachtet. Besonders zweckmäßig setzt man folgende Tetraalkylpiperidinderivate ein:
 Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinat,
 Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat,
 Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat,
 Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester,
 Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat,
 Tetra(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-butan-1,2,3,4-tetracarboxylat,
 Tetra(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-butan-1,2,3,4-tetracarboxylat,
 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro[5.1.11.2]-heneicosan,
 8-Acetyl-3-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4,5]-decan-2,4-dion, oder eine Verbindung der Formeln







oder



wobei m ein Wert von 5-50 bedeutet.

[0068] Das Überzugsmittel kann außer den Komponenten A, B und gegebenenfalls C weitere Komponenten enthalten, z.B. Lösungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Thixotropiemittel, Trocknungskatalysatoren oder/und Verlauffhilfsmittel. Mögliche Komponenten sind beispielsweise solche, wie sie in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A18, pp. 429-471, VCH, Weinheim 1991 beschrieben sind.

[0069] Mögliche Trocknungskatalysatoren beziehungsweise Härtungskatalysatoren sind beispielsweise organische Metallverbindungen, Amine, aminogruppenhaltige Harze oder/und Phosphine. Organische Metallverbindungen sind z.B. Metallcarboxylate, insbesondere solche der Metalle Pb, Mn, Co, Zn, Zr oder Cu, oder Metallchelate, insbesondere solche der Metalle Al, Ti oder Zr oder Organometallverbindungen wie z.B. Organozinnverbindungen.

[0070] Beispiele für Metallcarboxylate sind die Stearate von Pb, Mn oder Zn, die Octoate von Co, Zn oder Cu, die Naphthenate von Mn und Co oder die entsprechenden Linoleate, Resinate oder Tallate.

[0071] Beispiele für Metallchelate sind die Aluminium-, Titan- oder Zirkonium-Chelate von Acetylaceton, Ethylacetylacetat, Salicylaldehyd, Salicylaldoxim, o-Hydroxyacetophenon oder Ethyl-trifluoracetylacetat und die Alkoxide dieser Metalle.

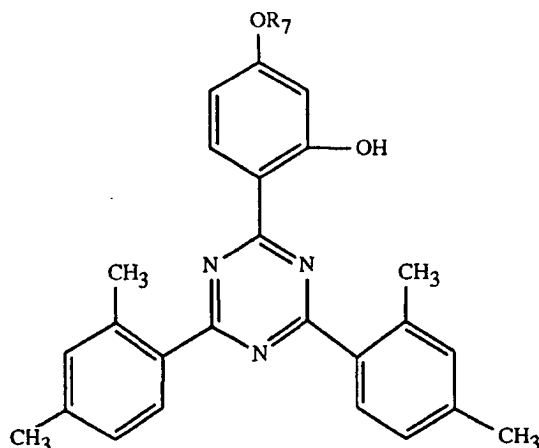
- [0072]** Beispiele für Organozinnverbindungen sind Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat oder Dibutylzinn-dioctat.
- [0073]** Beispiele für Amine sind vor allem tertiäre Amine, wie z.B. Tributylamin, Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Dimethylethanolamin, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin oder Diazabicyclooctan (Triethylendiamin) sowie deren Salze. Weitere Beispiele sind quaternäre Ammoniumsalze, wie z.B. Trimethylbenzylammoniumchlorid.
- [0074]** Aminogruppenhaltige Harze sind gleichzeitig Bindemittel und Härtungskatalysator. Beispiel hierfür sind aminogruppenhaltige Acrylat-copolymere.
- [0075]** Als Härtungskatalysator können auch Phosphine verwendet werden, wie z.B. Triphenylphosphin.
- [0076]** Bei den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln kann es sich auch um strahlenhärtbare Überzugsmittel handeln. In diesem Fall besteht das Bindemittel im wesentlichen aus monomeren oder oligomeren Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Bindungen, die nach der Applikation durch aktinische Strahlung gehärtet, d.h. in eine vernetzte, hochmolekulare Form überführt werden. Handelt es sich um ein UV-härtendes System, enthält dies in der Regel zusätzlich einen Photoinitiator. Entsprechende Systeme sind in der oben genannten Publikation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A18, Seiten 451-453, beschrieben. In strahlenhärtbaren Überzugsmitteln können die erfindungsgemäßen Stabilisatorgemische auch ohne Zusatz von sterisch gehinderten Aminen eingesetzt werden.
- [0077]** Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auf beliebige Substrate aufgebracht werden, beispielsweise auf Metall, Holz, Kunststoff oder keramische Materialien. Vorzugsweise werden sie beim Lackieren von Automobilen als Decklack verwendet. Besteht der Decklack aus zwei Schichten, wovon die untere Schicht pigmentiert ist und die obere Schicht nicht pigmentiert ist, so kann das erfindungsgemäße Überzugsmittel für die obere oder die untere Schicht oder für beide Schichten verwendet werden, vorzugsweise jedoch für die obere Schicht.
- [0078]** Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auf die Substrate nach den üblichen Verfahren aufgebracht werden, beispielsweise durch Streichen, Besprühen, Gießen, Tauchen oder Elektrophorese; s.a. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A18, pp. 491-500.
- [0079]** Die Härtung der Überzüge kann – je nach dem Bindemittelsystem – bei Raumtemperatur oder durch Erwärmen erfolgen. Vorzugsweise härtet man die Überzüge bei 50-150°C, Pulverlacke auch bei höheren Temperaturen.
- [0080]** Die erfindungsgemäß erhaltenen Überzüge weisen eine hervorragende Beständigkeit gegen schädigende Einflüsse von Licht, Sauerstoff und Wärme auf; insbesondere ist auf die gute Licht- und Witterungsbeständigkeit der so erhaltenen Überzüge, beispielsweise Lacke, hinzuweisen.
- [0081]** Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Überzug, besonders ein Lack, der durch einen Anteil des erfindungsgemäßen Gemisches enthaltend Verbindungen der Formeln I und II gegen schädigende Einflüsse von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisiert ist. Der Lack ist vorzugsweise ein Decklack für Automobile. Die Erfindung beinhaltet weiterhin ein Verfahren zum Stabilisieren eines Überzuges auf Basis organischer Polymere gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Wärme, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Überzugsmittel ein Gemisch enthaltend eine Verbindung der Formel I und eine Verbindung der Formel II beimischt, sowie die Verwendung von Gemischen enthaltend Verbindungen der Formeln I und II in Überzugsmitteln als Stabilisatoren gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Wärme.
- [0082]** Die Überzugsmittel können ein organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch enthalten, in dem das Bindemittel löslich ist. Das Überzugsmittel kann aber auch eine wässrige Lösung oder Dispersion sein. Das Vehikel kann auch ein Gemisch eines organischen Lösungsmittels und Wasser sein. Das Überzugsmittel kann auch ein feststoffreicher Lack (high solids Lack) sein oder kann lösungsmittelfrei sein (z.B. Pulverlack).
- [0083]** Die Pigmente können anorganische, organische oder metallische Pigmente sein. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Überzugsmittel keine Pigmente und werden als Klarlack verwendet.
- [0084]** Ebenfalls bevorzugt ist der Einsatz des Überzugsmittels als Decklack für Anwendungen in der Auto-

mobilität, besonders als pigmentierte oder unpigmentierte Deckschicht des Lackes. Die Verwendung für darunter liegende Schichten ist jedoch auch möglich.

[0085] Die folgenden Beispiele beschreiben die Erfindung weiter, ohne eine Beschränkung darzustellen. In den Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile und % Gewichts-%; ist in einem Beispiel Raumtemperatur erwähnt, so ist darunter eine Temperatur im Bereich 20-25°C zu verstehen. Diese Vorgaben gelten jeweils sofern nichts anderes angegeben ist.

[0086] Die folgenden Verbindungen sind Beispiele für Einzelverbindungen der Formel I (das Präfix n bezeichnet jeweils einen geradkettigen Rest):


Verbindungen vom Typ



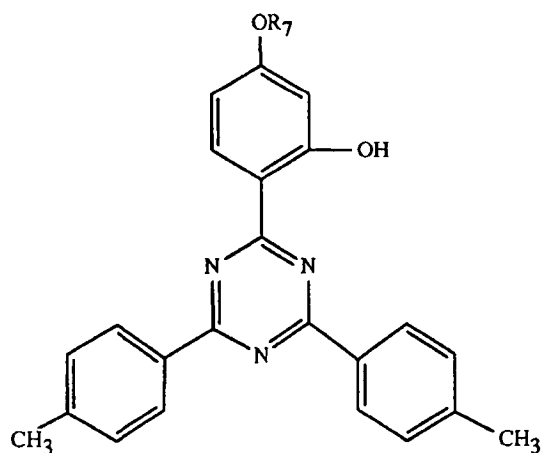
Verbindung Nr.

R₇

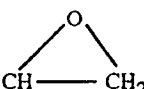
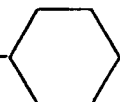
I/1	-CH ₂ -phenyl
I/2	-CH ₂ CH ₂ OH
I/2a	-n-C ₈ H ₁₇
I/3	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃
I/4	-CH ₂ CH ₂ OCOCH=CH ₂
I/5	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-n-C ₈ H ₁₇
I/5a	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-(CH ₂) ₃ -CH ₃
I/6	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂) ₁₁₋₁₂ CH ₃
I/7	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O phenyl
I/8	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOC(CH ₃)=CH ₂
I/8a	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOCH=CH ₂
I/9	
I/10	-CH ₂ COOH
I/11	-CH ₂ CH ₂ COOC ₄ H ₉
I/12	-CH ₂ COOC ₈ H ₁₇
I/13	-CH ₂ COO(CH ₂ CH ₂ O) ₇ H
I/14	-CH ₂ COOCH ₂ CH(CH ₃)OCH ₂ CH(CH ₃)OCH(CH ₃)CH ₃
I/15	-CH ₂ COOCH ₂ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂
I/16	-CH ₂ COOCH ₂ CH(OH)CH ₂ P(O)(OC ₄ H ₉) ₂
I/17	-CH ₂ COO(CH ₂) ₇ CH=CHC ₈ H ₁₇
I/18	-CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₁₃

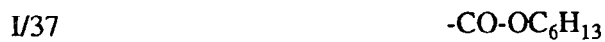
- I/19 -CH₂CON(C₂H₅)₂
 I/20 -CH₂CH₂CON 
 I/21 -CH₂CONHCH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂
 I/22 -CH₂CONHC₈H₁₇
 I/23 -CH₂CON(C₈H₁₇)₂
 I/24 -(CH₂)₇CH₃
 I/25 -(CH₂)₅CH₃

Verbindungen vom Typ

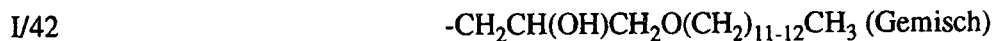
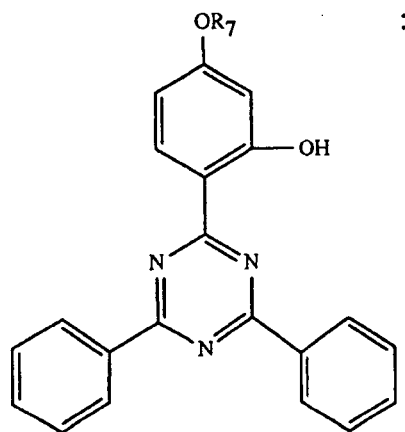


- I/25 R₇ = -CH₂COOC₂H₅
 I/26 -CH₂COOCH₂CH₂OCH₃
 I/27 -CH₂COOCH₂CH=CH-phenyl
 I/28 -CH₂CH(OH)CH₂O(CH₂)₁₁₋₁₂CH₃ (Gemisch)
 I/28a -CH₂CH(OH)CH₂OC₈H₁₇

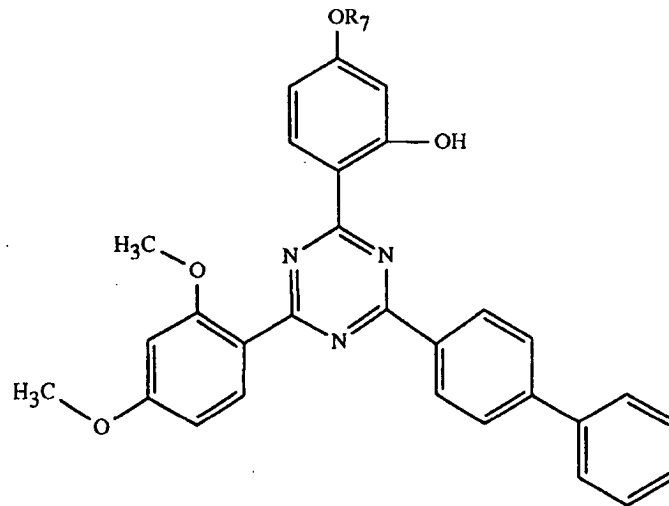
- I/29  -CH₂COOCH₂-CH-CH₂
 I/30 -CH₂COOCH₂CH(OH)CH₂OC₈H₁₇
 I/31 -CH₂phenyl
 I/32 -CH₂CH=CH₂
 I/33 -CH₂CON(C₄H₉)₂
 I/34 -CH₂CH₂CONHC₈H₁₇
 I/35 -(CH₂)₃ - CONH- 



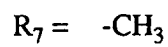
Verbindungen vom Typ



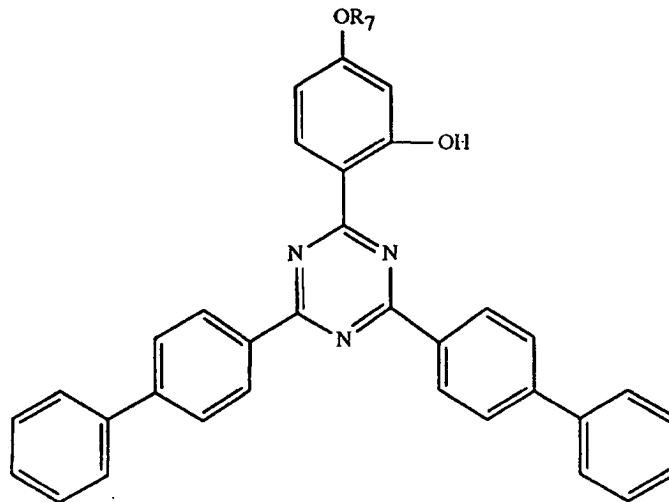
Verbindungen vom Typ



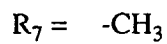
I/52



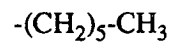
Verbindungen vom Typ



I/53



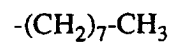
I/54



I/55



I/56

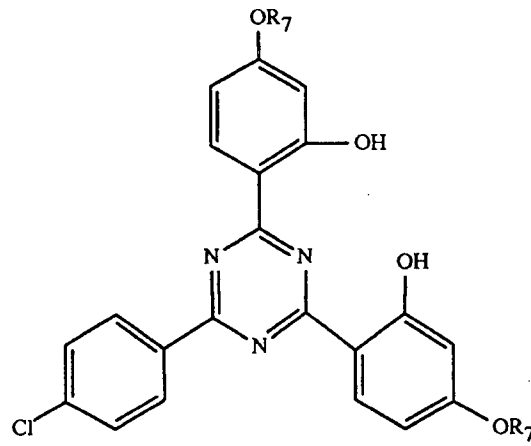


I/57



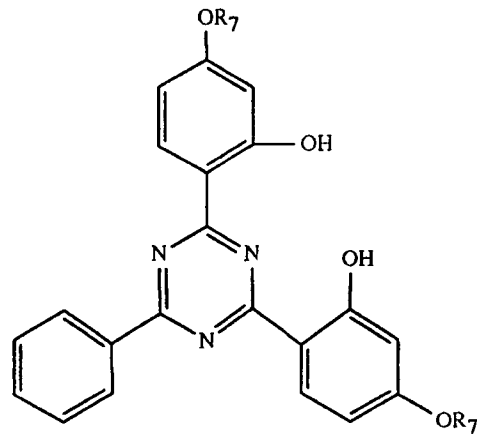
[0087] Die folgenden Verbindungen sind Beispiele für Einzelverbindungen der Formel II:

Verbindungen vom Typ:



II/1	$R_7 = -CH_2CH(OH)CH_3$
II/2	$-CH_2CH_2OC_4H_9$
II/3	$-CH_2CH_2COC_2H_5$
II/4	$-CH_2COOC_8H_{17}$
II/5	$-CH_2CH(OH)CH_2OC_4H_9$
II/6	$-CH_2CH(OH)CH_2Ophenyl$
II/7	$-(CH_2)_5CH_3$
II/8	$-(CH_2)_7CH_3$

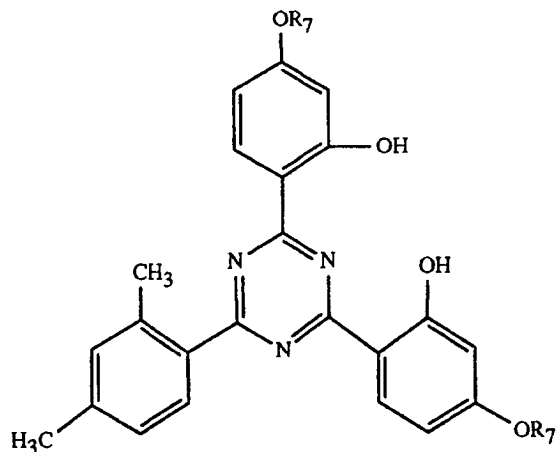
Verbindungen vom Typ



II/11	$R_7 = -CH_2CH(OH)CH_3$
II/12	$-CH_2CH_2OC_4H_9$
II/13	$-CH_2CH_2COC_2H_5$

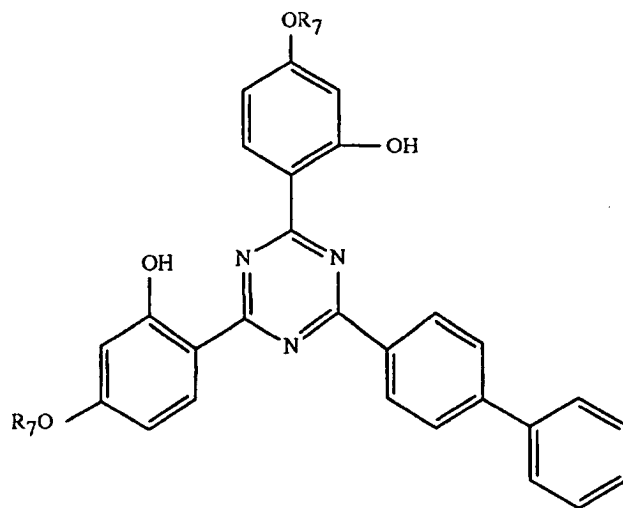
- II/14 -CH₂COOC₈H₁₇
- II/15 -CH₂CH(OH)CH₂OC₄H₉
- II/15a -CH₂CH(OH)CH₂OC₈H₁₇
- II/16 -CH₂CH(OH)CH₂Ophenyl
- II/17 -(CH₂)₅CH₃
- II/18 -(CH₂)₇CH₃

Verbindungen vom Typ



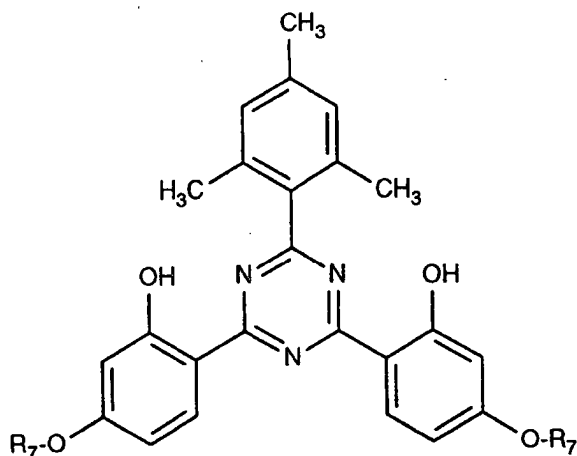
- II/19 R₇ = -n-C₈H₁₇
- II/20 -CH₂CH(OH)CH₂OCH₂-CH(C₂H₅)-C₄H₉
- II/21 -CH₂CH(OH)CH₂O-n-C₁₂H₂₅/n-C₁₃H₂₇ (Gemisch)

Verbindungen vom Typ



- II/22 R₇ = H.

Verbindungen vom Typ



Nr.	R ₇
II/23	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-C ₂ H ₅
II/24	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-C ₄ H _{9-n}
II/25	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-C(CH ₃) ₃
II/26	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃
II/27	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
II/28	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-(-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅ / -CH(CH ₃)-C ₃ H _{7-n}) (1:1)
II/29	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-C ₆ H _{13-n}
II/30	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H _{9-n}
II/31	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-C ₁₂ H ₂₅ (Isomerenmischung)
II/32	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-C ₆ H ₅
II/33	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-(-C ₁₂ H ₂₅ / -C ₁₃ H ₂₇) (Isomerenmischung)
II/34	C ₆ H _{13-n}
II/35	CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H _{9-n}
II/36	C ₈ H ₁₇ (Isomerenmischung)
II/37	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) _{7.8} -CH ₃
II/38	CH(CH ₃)-CO-O-C ₂ H ₅
II/39	CH(C ₄ H _{9-n})-CO-OC ₂ H ₅
II/40	-(CH ₂) ₅ -CO-O-C ₂ H ₅
II/41	CH(C ₂ H ₅)-CO-OC ₂ H ₅
II/42	CH(CH ₃) ₂ -CO-OC ₂ H ₅
II/43	CH(C ₂ H ₅)-CO-OC ₈ H ₁₇ (Isomerenmischung)
II/44	CH ₂ -CH(O-CO-CH ₃)-CH ₂ -O-C ₄ H _{9-n}
II/45	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂
II/46	CH ₂ -CH(OH)-C ₄ H _{9-n}
II/47	CH ₂ -CH(OH)-(CH ₂) ₂ -CH=CH ₂
II/48	CH ₂ -CH(OH)-(CH ₂) ₆ -CH=CH ₂
II/49	

[0088] Es werden Gemische gemäß folgender Tabelle A durch Lösen der angegebenen Verbindungen in Xylol hergestellt:

Tabelle A: Gemische aus Verbindungen der Formel I und Verbindungen der Formel II in Xylol; Mengenangaben in Gewichtsteilen (Gwt.)

Verbindung der Formel I	Verbindung der Formel II
-------------------------	--------------------------

1 Gwt. I/5a	1 Gwt. II/17
1 Gwt. I/6	1 Gwt. II/17
1 Gwt. I/24	1 Gwt. II/17
1 Gwt. I/40	1 Gwt. II/17
3 Gwt. I/5a	1 Gwt. II/17
3 Gwt. I/6	1 Gwt. II/17
3 Gwt. I/24	1 Gwt. II/17
3 Gwt. I/40	1 Gwt. II/17
1 Gwt. I/6	1 Gwt. II/21
1 Gwt. I/24	1 Gwt. II/19
1 Gwt. I/6	1 Gwt. II/19
2 Gwt. I/24	1 Gwt. II/21
3 Gwt. I/5a	1 Gwt. II/15
1 Gwt. I/5a	3 Gwt. II/15

Anwendungsbeispiele

1. Glanzerhalt eines 2-Schicht Metalllackes

[0089] Die erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen werden in einem Klarlack folgender Zusammensetzung geprüft:

Synthacryl [®] SC 303 ¹⁾	27,51
Synthacryl [®] SC 370 ²⁾	23,34
Maprenal [®] MF 650 ³⁾	27,29
Butylacetat/Butanol (37/8)	4,33
Isobutanol	4,87
Solvesso [®] 150 ⁴⁾	2,72
Kristallöl K-30 ⁵⁾	8,74
Verlaufshilfsmittel Baysilon [®] MA ⁶⁾	1,20
<hr/>	
	100,00 g

¹⁾Acrylatharz, Fa. Hoechst AG; 65 % Lösung in Xylol/Butanol 26:9

²⁾Acrylatharz, Fa. Hoechst AG; 75 % Lösung in Solvesso[®] 100⁴⁾

³⁾Melaminharz, Fa. Hoechst AG; 55 % Lösung in Isobutanol

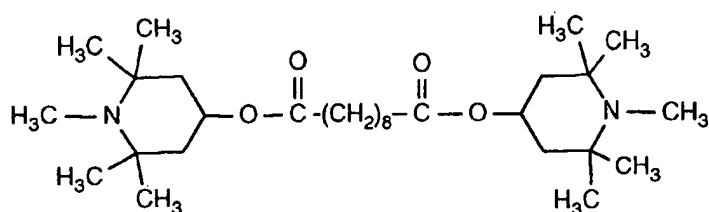
⁴⁾aromat. Kohlenwasserstoffgemisch, Siedebereich 182-203°C (Solvesso[®] 150) bzw. 161-178°C (Solvesso[®] 100); Hersteller: Fa. ESSO

⁵⁾aliphat. Kohlenwasserstoffgemisch, Siedebereich 145-200°C; Hersteller: Fa. Shell

⁶⁾1 % in Solvesso[®] 150⁴⁾; Hersteller: Fa. Bayer AG

[0090] Dem Klarlack werden 1,5 % des zu prüfenden Gemisches als Lösung in ca. 5-10 g Xylol zugesetzt, bezogen auf den Feststoffgehalt des Lackes.

[0091] Einige weitere Lackproben werden hergestellt, die zusätzlich zum erfindungsgemäßen Gemisch 0,5 % der Verbindung



(Verbindung A) bezogen auf den Feststoffgehalt des Lackes enthalten. Als Vergleich dient ein Klarlack, der kein Lichtschutzmittel enthält.

[0092] Der Klarlack wird mit Solvesso® 100 auf Spritzfähigkeit verdünnt und auf ein vorbereitetes Aluminiumblech (coil coat, Füller, hellblau metallic Basislack) gespritzt und bei 130°C 30 Minuten eingebrannt. Es resultiert eine Trockenfilmdicke von 40-50 µm Klarlack.

[0093] Die Proben werden dann in einem UVCON®-Bewitterungsgerät der Fa. Atlas Corp. (UVB-313 Lampen) bei einem Zyklus von 8 h UV-Bestrahlung bei 70°C und 4 h Kondensation bei 50°C bewittert. Weitere Proben werden in der Freibewitterung geprüft.

[0094] Von den Proben wird in regelmäßigen Abständen der Oberflächenglanz (20°-Glanz gemäß DIN 67530) gemessen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1: 20°-Glanz gemäß DIN 67530 nach UVCON-Bewitterung

Menge an Stabilisatoren		A	20°-Glanz nach Bewitterung für				
Typ I	Typ II		0	400	800	1200	1600 h
keiner	keiner	keiner	87	74	62	24	
0,75% I/6	0,75% II/21	keiner	87	82	78	62	
0,75% I/24	0,75% II/19	keiner	87	79	74	63	
0,75% I/6	0,75% II/19	keiner	87	77	68	68	
1,00% I/24	0,5% II/21	keiner	87	80	71	71	
1,125% I/5a	0,375% II/15	keiner	87	79	79	69	
0,375% I/5a	1,125% II/15	keiner	87	88	81	60	
keiner	keiner	0,5% A	89	83	68	54	2*
0,75% I/6	0,75% II/21	0,5% A	89	90	87	89	89
0,75% I/24	0,75% II/19	0,5% A	89	90	87	91	
0,75% I/6	0,75% II/19	0,5% A	89	90	87	90	89
1,00% I/24	0,5% II/21	0,5% A	89	90	87	91	89
1,125% I/5a	0,375% II/15	0,5% A	89	89	87	90	88
0,375% I/5a	1,125% II/15	0,5% A	89	90	88	91	89

* Rißbildung

[0095] Die erfindungsgemäß stabilisierten Proben weisen eine bessere Bewitterungsstabilität (Glanzhaltung, Reißfestigkeit) auf als die unstabilisierte Vergleichsprobe.

2. Verlust an UV-Absorber bei Bewitterung

[0096] Ein Klarlack wie unter 1. beschrieben wird auf vorbereitete Glasplatten gespritzt und bei 130°C 30 Minuten eingebrannt. Es resultiert eine Trockenfilmdicke von 20 µm Klarlack.

[0097] Die Proben werden dann in einem UVCON[®]-Bewitterungsgerät der Fa. Atlas Corp. (UVB-313 Lampen) bei einem Zyklus von 8 h UV-Bestrahlung bei 70°C und 4 h Kondensation bei 50°C bewittert. Vor der Bewitterung und nach 2000 h Bewitterung wird mit Hilfe eines UV/VIS Spektrometers (Perkin-Elmer, Typ Lambda 5; Änderung der Absorption bei dem längerwelligen Maximum) der Verlust an UV-Absorber gemessen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

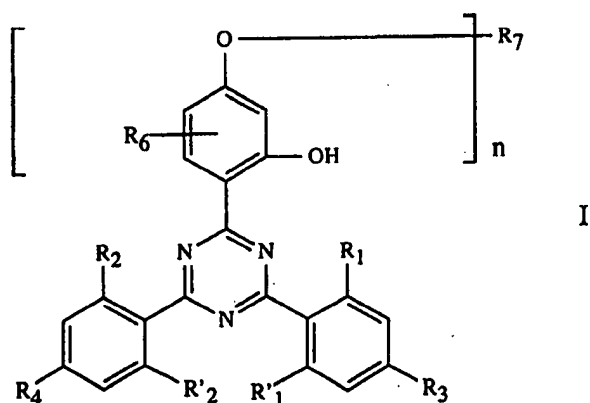
Tab. 2: Verlust an UV-Absorber nach 2000 h UVCON-Bewitterung

Menge an Stabilisatoren		Meßwellenlänge [nm]	Verlust [%]
Typ I	Typ II		
1,5% I/6	keiner	339	36,1
keiner	1,5% II/21	355	43,1
0,75% I/6	0,75% II/21	345	29,1

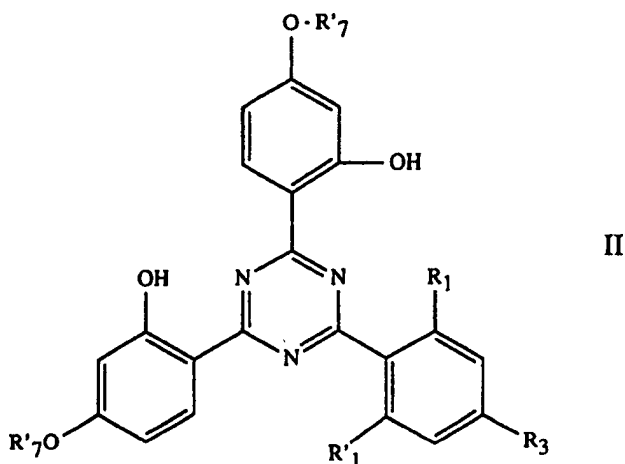
[0098] Aus den Ergebnissen in Tabelle 2 ist ersichtlich, daß der Verlust an UV-Absorber bei Einsatz des erfindungsgemäßen Gemisches erheblich reduziert werden kann.

Patentansprüche

1. Stabilisator-Gemisch enthaltend eine Verbindung der Formel I



und eine Verbindung der Formel II



worin n 1 oder 2 ist;

R₁, R'₁, R₂ und R'₂, unabhängig voneinander, H, C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₆-Alkenyl; C₁-C₁₂-Alkoxy; C₂-C₁₈-Alkenoxy; Halogen; Trifluormethyl; C₇-C₁₁-Phenylalkyl; Phenyl; durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substitu-

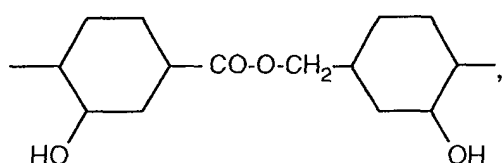
iertes Phenyl; Phenyloxy; oder durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyloxy darstellen;

R₃ und R₄, unabhängig voneinander, H, C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₆-Alkenyl; C₁-C₁₂-Alkoxy; C₅-C₁₂-Cycloalkoxy; C₂-C₁₈-Alkenoxy; Halogen; Trifluormethyl; C₇-C₁₁-Phenylalkyl; Phenyl; durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl, Phenyloxy; oder durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyloxy darstellen;

R₆ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₇-C₁₅-Phenylalkyl ist;

R₇ im Fall n = 1 und R'₇, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl bedeutet; oder C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, welches durch OH, C₁-C₁₈-Alkoxy, Allyloxy, Halogen, -COOH, -COOR₈, -CONH₂, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀), -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)(R₁₀), -NHCOR₁₁, -CN, -OCOR₁₁, Phenoxy und/oder durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy substituiert ist; oder R₇ C₃-C₅₀-Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann; oder R₇ C₃-C₆-Alkenyl; Glycidyl; C₅-C₁₂-Cycloalkyl; durch OH, C₁-C₄-Alkyl oder -OCOR₁₁ substituiertes Cyclohexyl; unsubstituiertes oder durch OH, Cl oder CH₃ substituiertes C₇-C₁₁-Phenylalkyl; -CO-R₁₂ oder -SO₂-R₁₃ bedeutet;

R₇ im Fall n = 2 C₂-C₁₆-Alkylen, C₄-C₁₂-Alkenylen, Xylylen, durch O unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C₃-C₂₀-Alkylen, oder eine Gruppe einer der Formeln -CH₂CH(OH)CH₂O-R₂₀-OCH₂CH(OH)CH₂-, -CO-R₂₁-CO-, -CO-NH-R₂₂-NH-CO-, -(CH₂)_m-COO-R₂₃-OOC-(CH₂)_m-, worin m eine Zahl aus dem Bereich 1 bis 3 ist, oder



ist;

R₈ C₁-C₁₈-Alkyl; C₂-C₁₈-Alkenyl; durch O, NH, NR₉ oder S unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C₃-C₅₀-Alkyl; durch -P(O)(OR₁₄)₂, -N(R₉)(R₁₀) oder -OCOR₁₁ und/oder OH substituiertes C₁-C₄-Alkyl; Glycidyl; Cyclohexyl; Phenyl; C₇-C₁₄-Alkylphenyl oder C₇-C₁₁-Phenylalkyl bedeutet;

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl; C₃-C₁₂-Alkoxyalkyl; C₄-C₁₆-Dialkylaminoalkyl oder C₅-C₁₂-Cycloalkyl bedeuten oder R₉ und R₁₀ zusammen C₃-C₉-Alkylen oder -Oxaalkylen oder -Azaalkylen bedeuten;

R₁₁ C₁-C₁₈-Alkyl; C₂-C₁₈-Alkenyl oder Phenyl bedeutet; oder C₃-C₅₀-Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann;

R₁₂ C₁-C₁₈-Alkyl; C₂-C₁₈-Alkenyl; Phenyl; C₁-C₁₈-Alkoxy; C₃-C₁₈-Alkenyloxy; durch O, NH, NR₉ oder S unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C₃-C₅₀-Alkoxy; Cyclohexyloxy; Phenoxy; C₇-C₁₄-Alkylphenoxy; C₇-C₁₁-Phenylalkoxy; C₁-C₁₂-Alkylamino; Phenylamino; Tolylamino oder Naphthylamino bedeutet;

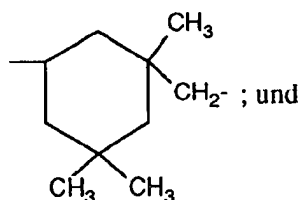
R₁₃ C₁-C₁₂-Alkyl; Phenyl; Naphthyl oder C₇-C₁₄-Alkylphenyl bedeutet;

R₁₄ C₁-C₁₂-Alkyl, Methylphenyl oder Phenyl bedeutet;

R₂₀ C₂-C₁₀-Alkylen; C₄-C₅₀-Alkylen welches durch O, Phenylen, oder eine Gruppe -Phenylen-X-Phenylen- unterbrochen ist, worin X -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂- oder -C(CH₃)₂- ist;

R₂₁ C₂-C₁₀-Alkylen, C₂-C₁₀-Oxaalkylen, C₂-C₁₀-Thiaalkylen, C₆-C₁₂-Arylen oder C₂-C₆-Alkenylen;

R₂₂ C₂-C₁₀-Alkylen, Phenylen, Tolylen, Diphenylenmethan oder eine Gruppe



R₂₃ C₂-C₁₀-Alkylen oder durch O unterbrochenes C₄-C₂₀-Alkylen ist.

2. Gemisch gemäß Anspruch 1 enthaltend auf 1 Gewichtsteil Verbindung der Formel I 0,2 bis 5 Gewichtsteile Verbindung der Formel II.

3. Gemisch gemäß Anspruch 1, worin in den Formeln I und II

R₁, R'₁, R'₂ und R₂, unabhängig voneinander, H, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten;

R₃ und R₄, unabhängig voneinander, H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Cl, F, Phenyl oder Phenyloxy darstellen;

R₇ im Fall n = 1 und R'₇ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Allyl, Glycidyl oder Benzyl bedeutet; oder C₁-C₁₂-Alkyl dar-

stellt, welches durch OH, C₁-C₁₈-Alkoxy, Phenoxy, -COOR₈, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀) und/oder -OCOR₁₁ substituiert ist; oder R₇-(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈ oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈ ist, wobei i eine Zahl aus dem Bereich 1-12 darstellt;

R₇ im Fall n = 2 C₂-C₁₆-Alkylen, C₄-C₁₂-Alkenylen, Xylylen, oder durch O unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C₃-C₂₀-Alkylen ist;

R₈ C₁-C₁₂-Alkyl; C₃-C₁₈-Alkenyl; durch O unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C₃-C₂₀-Alkyl; oder durch -P(O)(OR_{14/2}) substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet;

R₉ und R₁₀, unabhängig voneinander, C₁-C₈-Alkyl oder Cyclohexyl bedeuten; oder R₉ und R₁₀ zusammen Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen bedeuten;

R₁₁ C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl oder Phenyl bedeutet; oder C₃-C₂₀-Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann; und

R₁₄ C₁-C₄-Alkyl bedeutet;

R₁₅ H oder Methyl ist; und

R₁₈ H, C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder C₇-C₁₀-Alkylphenyl bedeutet.

4. Gemisch gemäß Anspruch 1, worin in Formel I n 1 ist und in den Formeln I und II

R₇ und R'₇ Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; durch OH, C₁-C₁₈-Alkoxy, -COOR₈, -CON(R₉)(R₁₀), Phenoxy und/oder -OCOR₁₁ substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl; Glycidyl oder Benzyl bedeutet; oder R₇-(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈ oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈ ist, wobei i eine Zahl aus dem Bereich 2-12 darstellt;

R₈ C₁-C₁₂-Alkyl; C₃-C₁₂-Alkenyl; durch O unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C₆-C₂₀-Alkyl; oder durch -P(O)(OR_{14/2}) substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet;

R₉ und R₁₀ C₄-C₈-Alkyl bedeuten;

R₁₁ C₁-C₈-Alkyl oder C₂-C₃-Alkenyl bedeutet; oder C₃-C₂₀-Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann;

R₁₄ C₁-C₄-Alkyl bedeutet;

R₁₅ Wasserstoff ist; und

R₁₈ H, C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder C₇-C₁₀-Alkylphenyl bedeutet.

5. Gemisch gemäß Anspruch 1, worin in Formel I n 1 ist und in den Formeln I und II

R₁ und R₂, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder Methyl oder Methoxy sind;

R'₁ und R'₂, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder Methyl sind;

R₃ und R₄, unabhängig voneinander, H, Cl, C₁-C₄-Alkyl, Allyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl darstellen;

R₆ Wasserstoff ist;

R₇ und R'₇ C₁-C₁₈-Alkyl oder Benzyl sind; oder durch OH, C₁-C₁₈-Alkoxy, Phenoxy, -COOR₈ und/oder -OCOR₁₁ substituiertes C₂-C₆-Alkyl darstellen;

R₈ C₁-C₈-Alkyl oder C₃-C₈-Alkenyl; und

R₁₁ C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₃-Alkenyl bedeutet.

6. Gemisch gemäß Anspruch 1, worin in Formel I n 1 ist und in den Formeln I und II; R₁ und R₂ unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methoxy oder Methyl oder sind;

R'₁ und R'₂ Wasserstoff sind;

R₃ und R₄, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Phenyl, Methoxy oder Methyl sind;

R₆ Wasserstoff ist;

R₇ und R'₇, unabhängig voneinander, C₁-C₁₈-Alkyl oder eine Gruppe -CH₂CH(OH)CH₂O-R₁₉ ist; und R₁₉ C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder C₃-C₅-Alkenoyl bedeutet.

7. Zusammensetzung enthaltend

A) ein gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Hitze empfindliches organisches Material und

B) als Stabilisator ein Gemisch enthaltend eine Verbindung der Formel I und eine Verbindung der Formel II.

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, enthaltend auf 100 Gew.-Teile der Komponente A 0,01 bis 15 Gew.-Teile der Komponente B.

9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, enthaltend außer den Komponenten A und B einen oder mehrere andere Stabilisatoren oder sonstige Zusätze.

10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, enthaltend als Komponente A ein synthetisches organisches Polymer.

11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, enthaltend als Komponente A ein thermoplastisches Polymer, ein Bindemittel für Überzüge oder ein photographisches Material.

12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, enthaltend als Komponente A ein Bindemittel für Überzüge sowie als weitere Komponente einen oder mehrere Stabilisatoren ausgewählt aus Lichtschutzmitteln vom Typ der sterisch gehinderten Amine und/oder der 2-Hydroxyphenyl-2H-benzotriazole.

13. Verwendung eines Gemisches gemäß Anspruch 1 enthaltend eine Verbindung der Formel I und eine Verbindung der Formel II zum Stabilisieren von organischem Material gegen Schädigung durch Licht Sauerstoff und/oder Hitze.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen