

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Stabilisatorsystem enthaltend zwei hochmolekulare Polyalkylpiperidine dessen Verwendung zum Stabilisieren von synthetischen polymeren sowie das mit dem erwähnten Stabilisatorsystem gegen lichtinduzierten Abbau geschützte synthetische polymer.

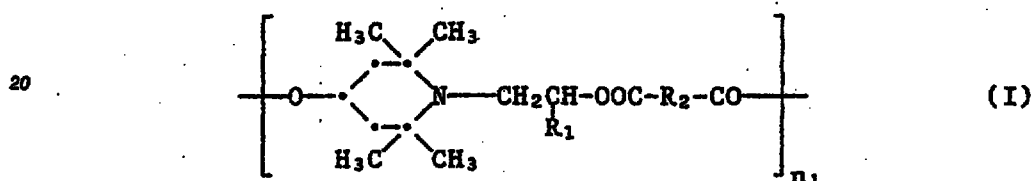
Es sind eine Reihe von hochmolekularen Polyalkylpiperidinen bekannt, welche sich als Lichtschutzmittel eignen. In der US-A-4 233 412 werden z.B. Kondensations- und Additionspolymere beschrieben, die sterisch gehinderte Piperidingruppen enthalten, und in den US-A-4 086 204 und 4 331 586 werden Piperidingruppen enthaltende Triazinpolymere offenbart.

In der EP-A-80 431 werden Mischungen von niedermolekularen und hochmolekularen Polyalkylpiperidinen als Stabilisatorsystem für organisches Material beschrieben.

In der JP-A-85-115644 werden stabilisierte Polyolefinzusammensetzungen beschrieben, die Formamide und Polyalkylpiperidine enthalten. Aus der JP-A-85-124 642 sind stabilisierte Polyolefinzusammensetzungen bekannt, die Polyalkylpiperidine, sterisch gehinderte Phenole und Phosphite enthalten.

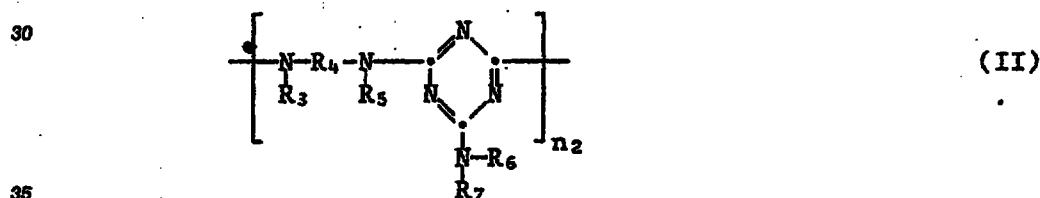
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Stabilisatorsystem enthaltend

a) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel I,



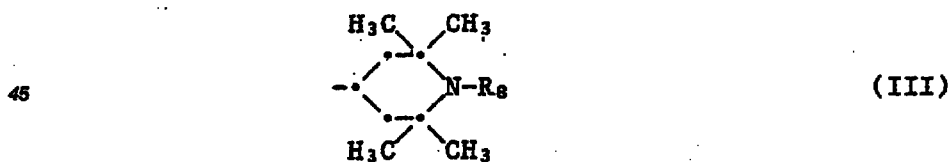
worin R_1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R_2 eine direkte Bindung oder $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkylen ist und n_1 eine ganze Zahl von 2 bis 100 darstellt, und

b) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel II,



worin

R_3 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl, Phenyl, durch $-\text{OH}$ und/oder $\text{C}_4\text{--C}_8$ -Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, durch $-\text{OH}$ und/oder $\text{C}_4\text{--C}_8$ -Alkyl substituiertes Benzyl oder eine Gruppe der Formel III bedeuten,



worin R_8 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl, durch $-\text{OH}$ substituiertes $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl, Benzyl, Alkyl, Acetyl oder Crotonoyl bedeutet, mit der Bedingung, dass das an das Stickstoffatom der Piperidylgruppe gebundene C-Atom ein primäres Kohlenstoffatom ist, R_4 $\text{C}_2\text{--C}_8$ -Alkylen ist und R_7 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl, Phenyl, durch $-\text{OH}$ und/oder $\text{C}_4\text{--C}_8$ -Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, durch $-\text{OH}$ und/oder $\text{C}_4\text{--C}_8$ -Alkyl substituiertes Benzyl oder eine Gruppe der Formel III bedeutet oder die Reste R_6 und R_7 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, n_2 eine ganze Zahl von 2 bis 100 ist und mindestens einer der Reste R_3 , R_5 , R_6 und R_7 eine Gruppe der Formel III darstellt.

R_2 bedeutet als $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkylen beispielsweise 1,2-Ethylen, 1,3- oder 1,2-Propylen, Tetramethylen, Pentamethylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen oder Decamethylen. Bevorzugt ist geradkettiges $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkylen und besonders bevorzugt Ethylen.

R_3 , R_5 und R_6 bedeuten als C_1 - C_4 -Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl oder tert-Butyl.

R_3 , R_5 , R_6 und R_7 bedeuten als Phenyl, welches durch -OH und/oder C_4 - C_8 - Alkyl substituiert ist, zum Beispiel tert-Butylphenyl oder 3, 5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl. 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl ist besonders bevorzugt.

R_3 , R_5 , R_6 und R_7 bedeuten als Benzyl, welches durch -OH und/oder C_4 - C_8 -Alkyl substituiert ist, beispielsweise tert-Butylbenzyl oder 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl. 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl ist besonders bevorzugt.

R_4 bedeutet als C_2 - C_8 -Alkylen beispielsweise 1,2-Ethylen, 1,3- oder 1,2-Propylen, Tetramethylen, Pentamethylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, Hexamethylen, Heptamethylen oder Octamethylen. Bevorzugt ist besonders Hexamethylen.

R_7 bedeutet als C_1 - C_{10} -Alkyl zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl oder Decyl. 1,1,3,3-Tetramethylbutyl ist besonders bevorzugt.

R_8 bedeutet als C_1 - C_4 -Alkyl, welches gegebenenfalls durch -OH substituiert sein kann, zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, tert-Butyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl. Bevorzugt sind insbesondere Methyl, 2-Hydroxyethyl und 2-Hydroxypropyl.

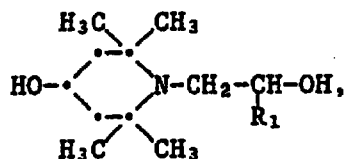
Die Reste R_3 und R_5 bedeuten bevorzugt eine Gruppe der Formel III, worin R_8 bevorzugt Wasserstoff ist.

Die Reste R_6 und R_7 bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt einen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, wie beispielsweise Pyrrolidin-1-yl, Piperidino, Piperazin-1-yl, 4-Methylpiperazin-1-yl oder Morpholino. Morpholino ist besonders bevorzugt.

Die Bedeutungen der Endgruppen, die in den Verbindungen der Formeln I und II die freien Valenzen absättigen, sind abhängig von den zur Herstellung benutzten Verfahren.

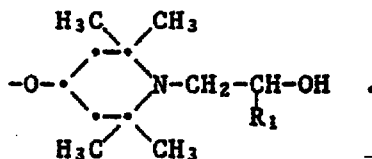
Die Verbindungen der Formeln I und II sind bekannt (teilweise im Handel erhältlich) und können nach bekannten Verfahren, zum Beispiel wie in den US-A-4 233 412 und 4 086 204 beschrieben, hergestellt werden.

Erfolgt die Herstellung der Verbindungen der Formel I z.B. durch Umsetzung einer Verbindung der Formel

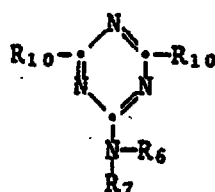


worin R_1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, mit einem Dicarbonsäurediester der Formel $R_3OOC-R_2-COOR_3$,

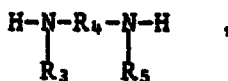
worin R_3 beispielsweise Methyl, Ethyl oder Propyl ist und R_2 die oben angegebene Bedeutung hat, so ist die Endgruppe, die an den 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxypiperidin-1-ylrest gebunden ist, Wasserstoff oder -CO- R_2 -COOR₃ und die Endgruppe, die an den Diacylrest gebunden ist, bedeutet -O- R_3 oder



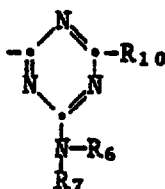
Erfolgt die Herstellung der Verbindungen der Formel II z.B. durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



worin R_{10} beispielsweise Chlor bedeutet und R_6 und R_7 die oben angegebenen Definitionen besitzen, mit einer Verbindung der Formel



worin R_3 , R_4 und R_5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, so ist die Endgruppe, die an den Diaminorest gebunden ist, Wasserstoff oder



und die Endgruppe, die an den Triazinrest gebunden ist, bedeutet

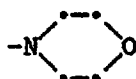


Bedeutet R_{10} ein Halogen, wie beispielsweise Chlor, so ist es vorteilhaft, dieses nach beendeter Umsetzung z.B. durch $-\text{OH}$ oder eine Aminogruppe auszutauschen. Als Aminogruppen seien beispielsweise genannt: $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{C}_1-\text{C}_8\text{-Alkyl})$, $-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_8\text{-Alkyl})_2$, Pyrrolidin-1-yl und Morpholino.

Ebenfalls bevorzugt ist ein Stabilisatorgemisch enthaltend a) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel I und b) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel II, worin R_3 und R_5 eine Gruppe der Formel III bedeuten.

R_8 ist besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl.

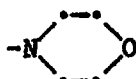
Von Interesse ist ein Stabilisatorgemisch enthaltend a) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel I und b) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel II, worin R_6 Wasserstoff ist und R_7 C_1-C_{10} -Alkyl bedeutet oder R_6 und R_7 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, die Gruppe



bilden.

n_1 und n_2 sind bevorzugt jeweils eine ganze Zahl von 2 bis 35, insbesondere 2 bis 20, z.B. 5 bis 10. Besonders bevorzugt ist ein Stabilisatorgemisch enthaltend a) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel I und b) mindestens ein

Polyalkylpiperidin der Formel II, worin R_3 und R_5 eine Gruppe der Formel III bedeuten, R_4 Hexamethylen ist, R_6 und R_8 Wasserstoff sind und R_7 1,1,3,3-Tetramethylbutyl bedeutet oder R_6 und R_7 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Gruppe



bilden.

Von Interesse ist ein Stabilisatorgemisch enthaltend a) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel I, worin R₁ Wasserstoff ist und R₂ C₁-C₄-Alkylen, bevorzugt Ethylen, bedeutet, und b) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel II.

Bevorzugt sind Stabilisatorgemische, die aus a) mindestens einem Polyalkylpiperidin der Formel I und b) mindestens einem Polyalkylpiperidin der Formel II bestehen.

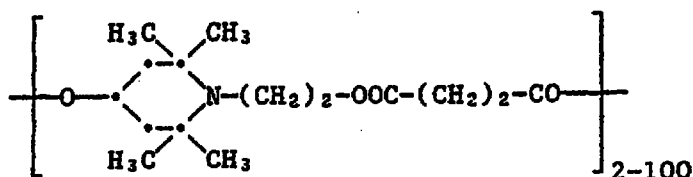
Von Interesse sind Stabilisatorgemische, die 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2, Verbindungen der Formel I und 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2, Verbindungen der Formel II enthalten.

Ebenfalls von Interesse sind Stabilisatorsysteme, die eine Verbindung der Formel I und zwei Verbindungen der Formel II enthalten.

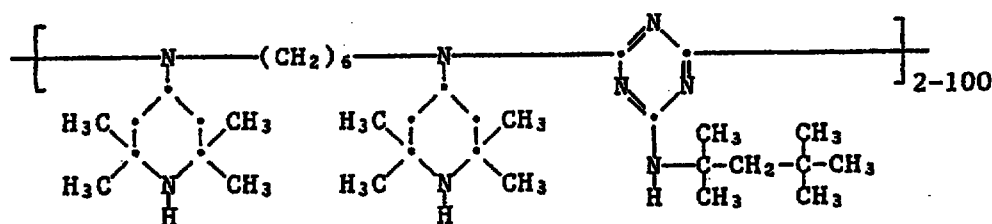
Von besonderem Interesse sind Stabilisatorgemische, die eine Verbindung der Formel I und eine Verbindung der Formel II enthalten.

Beispiele für Verbindungen der Formeln I und II sind:

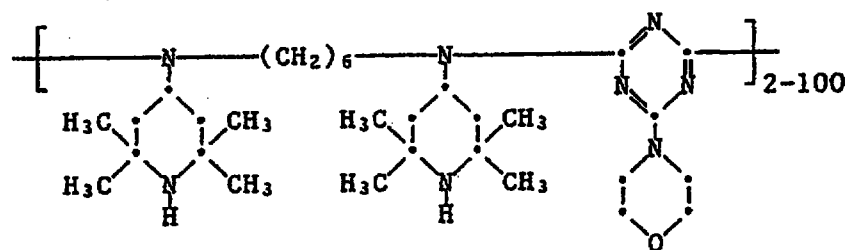
Verbindung 1:



Verbindung 2:



Verbindung 3:



Stabilisatorgemische enthaltend eine Kombination der Verbindungen 1 und 2 oder 1 und 3 oder 1, 2 und 3 sind besonders vorteilhaft.

Das erfindungsgemässe Stabilisatorgemisch eignet sich zum Stabilisieren von synthetischen polymeren gegen lichtinduzierten Abbau. Beispiele für synthetische polymere sind:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Polymethylpenten-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 niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE).

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 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 und LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere.

3a. Kohlenwasserstoffharze (z.B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze).

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

5. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat, 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.

6. 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 5) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

7. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen, 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.

8. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

9. Copolymere der unter 8) 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-Terpolymere.

10. 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.

11. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

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

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

14. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

15. 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, 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, 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").

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

17. 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.

18. Polycarbonate und Polyester-carbonate.

19. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

20. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

21. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

22. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

23. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxy-acrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.

24. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

25. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z.B. von Bis-glycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.

26. polymerhomolog chemisch abgewandelte derivate von natürlichen Polymeren, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine. Beispiele sind Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose.

27. 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.

28. Wässrige Emulsionen synthetischer Kautschuke, wie z.B. Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Zusammensetzungen, die ein synthetisches polymer und das erfindungsgemässe Stabilisatorgemisch enthalten.

Bei den synthetischen polymeren handelt es sich insbesondere um solche aus den oben angegebenen Gruppen. Polyolefine sind bevorzugt und Polypropylen, Polyethylen und deren Copolymere sind besonders bevorzugt.

Die Komponenten a) und b) des erfindungsgemässen Stabilisatorsystems können einzeln oder untereinander vermischt den zu stabilisierenden synthetischen polymeren zugesetzt werden. Dabei können die Komponenten a) und b) unabhängig voneinander in Mengen von 0,01 bis 4,99 % eingesetzt werden mit der Bedingung, dass die Gesamtmenge an Komponente a) plus Komponente b) 0,05 bis 5 %, bevorzugt 0,05-2 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials, beträgt.

Die stabilisierten Polymerzusammensetzungen der Erfindung können zusätzlich auch verschiedene herkömmliche Additive enthalten, wie beispielsweise:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole , z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2-Tert.butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-i-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Dinonyl-4-methylphenol.

1.2. 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-octadecyloxyphenol.

1.3. 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).

1.4. Alkyliiden-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-methyl-phenyl]-terephthalat.

1.5 Benzylverbindungen, z.B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester, Bis-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiol-terephthalat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-dioctadecylester, Ca-Salz des 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat.

1.6. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxy-stearinsäureanilid, 2,4-Bis-(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin, N-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.7. Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

1.8. Ester der β -(5-tert.butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)-ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

1.9. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

1.10. Amide der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. das 5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert.butyl-, 5'-tert.butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-, 5-Chlor-3',5'-di-tert.butyl-, 5-Chlor-3'-tert.butyl-5'-methyl-, 3'-sec.butyl-5'-tert.butyl-, 4'-Octoxy-, 3',5'-Di-tert.amyl-, 3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-Derivat.

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

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert.butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert.-butylphenylester, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester.

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, Nickeldibutyldithiocarbamat, 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-undecylketonoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-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)-hexamethyldiamin und 4-tert.Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracetat, 1,1'-(1,2-Ethandiy)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon).

2.7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-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)-oxala-

mid, 2-Ethoxy-5-tert.butyl-2'-ethyloxanilid 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.

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-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit, Disodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 3,9-Bis-(2,4-di-tert.butylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan.

5. 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.

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

7. 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-Stearat, Na-Ricinoat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

8. Nukleierungsmittel, wie z.B. 4-tert.Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylacessigsäure.

9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ, Graphit.

10. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

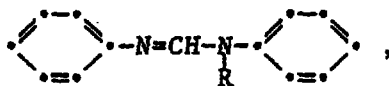
Das Gewichtsverhältnis von erfindungsgemäsem Stabilisatorgemisch zu zusätzlichen Additiven kann beispielsweise 1:0,5 bis 1:5 betragen.

- Die Einarbeitung des erfindungsgemässen Stabilisatorgemisches bzw. der Einzelkomponenten in das synthetische polymer erfolgt nach bekannten Methoden, beispielsweise vor oder während der Formgebung oder auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das synthetische polymer, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels. Die einzelnen Komponenten des erfindungsgemässen Stabilisatorsystems können auch in Form eines Masterbatches, der diese beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Materialien zugesetzt werden.

- Die erfindungsgemässen Gemische und deren Komponenten können auch vor oder während der Polymerisation oder vor der Vernetzung zugegeben werden.

Die so stabilisierten Materialien können in verschiedenster Form angewendet werden, z.B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitten.

- Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Zusammensetzungen, enthaltend das erfindungsgemässe Stabilisatorsystem und ein synthetisches polymer, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzungen keine sterisch gehinderten Formamidine, insbesondere solche mit der Struktureinheit



worin

R Alkyl oder Phenyl bedeutet, enthalten.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Stabilisatorsystems, enthaltend a) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel I und b) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel II, zum Stabilisieren von synthetischen polymeren gegen lichtinduzierten Abbau.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, soweit nicht anders angegeben.

Beispiel 1: Lichtschutzwirkung in Polypropylenfasern

1000 Teile unstabilisiertes Polypropylenpulver (Schmelzindex bei 230 °C und einer Prüfkraft von 2,16 kp: ca. 15 g/10 min) werden in einem Schnellmischer mit 0,5 Teilen Kalzium-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-monoethylphosphonat, 0,5 Teilen Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, 2,5 Teilen Titandioxid, 1 Teil Kalzium-Stearat und mit 3 Teilen des in Tabelle 1 angeführten Lichtschutzmittels gemischt und anschliessend in einem Extruder bei 220 °C extrudiert und granuliert. Das erhaltene Granulat wird in einer Labor-Schmelzspinnanlage bei einer maximalen Temperatur von 270 °C mit einer Geschwindigkeit von 10 m/s zu einem Multifilament von 12,1 Dezitex versponnen. Dieses wird mit einer Streckzwirnmachine verstreckt und gezwirnt. Das Streckverhältnis ist 1:3,2, so dass schliesslich Multifilamente von 3,9 Dezitex erhalten werden. Diese Multifilamente werden auf weissem Karton montiert, 20 Minuten im Ofen bei 120 °C behandelt (Simulation des "Tentering") und anschliessend im Xenotest 1200 belichtet.

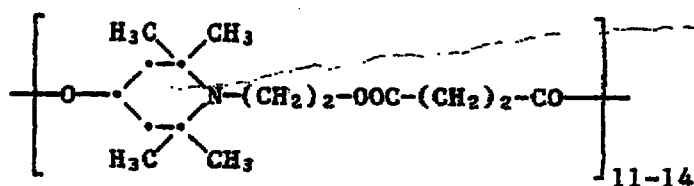
Als Mass der Schutzwirkung gilt die Belichtungszeit bis zum Erreichen von 50 % Reißfestigkeitsverlust.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

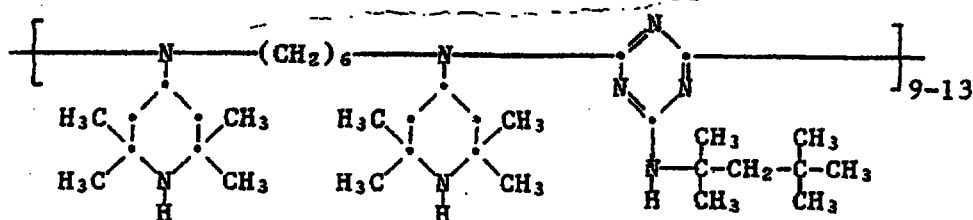
**Tabelle 1: Lichtschutzwirkung in Polypropylen-Multifilament
(3,9 Dezitex)**

Lichtschutzmittel	Stunden Xenotest 1200 bis zum Erreichen von 50 % Restreissfestigkeit
ohne	450
0,3 % Verbindung 1	3200
0,3 % Verbindung 2	3600
0,15 % Verbindung 1 und 0,15 % Verbindung 2	4500

Verbindung 1:



Verbindung 2:



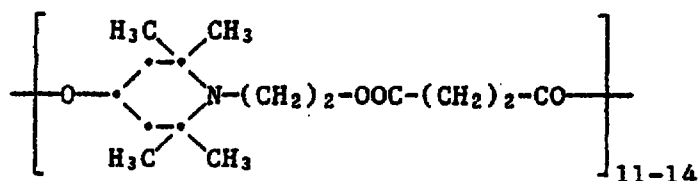
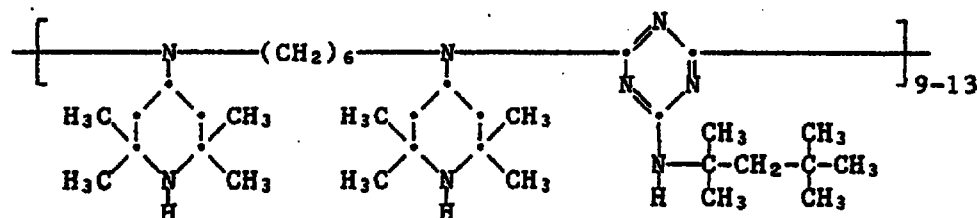
Beispiel 2: Lichtschutzwirkung in Hochdruckpolyethylen-Folien

1000 Teile Polyethylen (Dichte = 0,918 g/cm³; Schmelzindex bei 190 °C und einer Prüfkraft von 2,16 kp: ca. 2 g/10 min) werden mit 0,3 Teilen n-Octadecyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionsäureester und 1,5 Teilen des in Tabelle 2 aufgeführten Lichtschutzmittels in einem Schnellmischer gemischt und anschliessend bei 200 °C extrudiert und granuliert. Aus dem so erhaltenen Granulat werden 200 µm dicke Schlauchfolien geblasen (Blaskopftemperatur 200 °C, Aufblasverhältnis 1:1,8). Aus diesen Folien werden Abschnitte von 55x9 mm² gestanzt und in einem Belichtungsapparat (SAIREM-SEPAP 12.24) belichtet. In regelmässigen Zeitabständen werden die Prüflinge aus dem Belichtungsapparat genommen und in einem IR-Spektrophotometer auf ihren Carbonylgehalt geprüft. Die Zunahme der Carbonylextinktion bei der Belichtung ist ein Mass für den photooxidativen Abbau des Polymeren (s. L. Blaban et al., J. Polymer Sci. Part C, 22, 1059-1071 (1969); J.F. Heacock, J. Polymer Sci. Part A-1, 22, 2921-2934 (1969); D.J. Carlsson and D.M. Wiles, Macromolecules 2, 587-606 (1969)) und ist erfahrungsgemäss mit einem Abfall der mechanischen Eigenschaften des Polymeren verbunden.

Als Mass der Schutzwirkung gilt die Zeit bis zum Erreichen einer Carbonylextinktion von 0,100. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Lichtschutzwirkung in Hochdruckpolyethylen-Folien

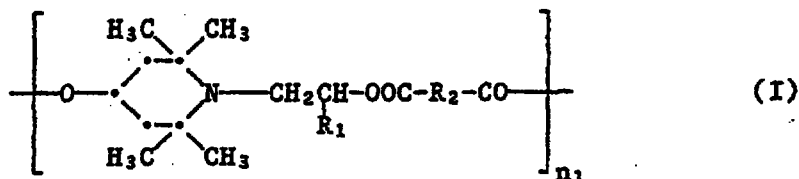
Lichtschutzmittel	Stunden SAIREM-SEPAP 12.24 bis zum Erreichen einer Carbonylextinktion von 0,1
ohne	120
0,15 % Verbindung 1	1640
0,15 % Verbindung 2	1960
0,075 % Verbindung 1 und 0,075 % Verbindung 2	2180

Verbindung 1:Verbindung 2:

Die Beispiele 1 und 2 zeigen deutlich, dass die Mischung von bestimmten hochmolekularen Polyalkylpiperidinen im Schutz gegen den lichtinduzierten Abbau von organischem Material einen ausgeprägten Synergismus aufweist.

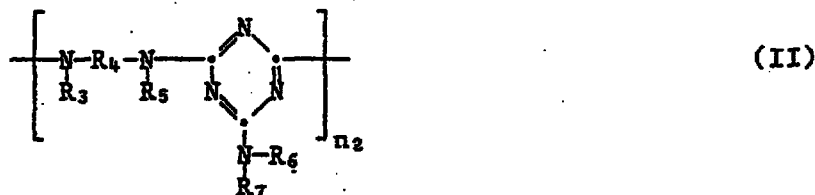
Ansprüche

1. Ein Stabilisatorgemisch enthaltend
 - a) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel I,



worin R_1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R_2 eine direkte Bindung oder $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl ist und n_1 eine ganze Zahl von 2 bis 100 darstellt, und

- b) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel II,



worin

R_3 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl, Phenyl, durch --OH und/oder $\text{C}_4\text{--C}_8$ -Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, durch --OH und/oder $\text{C}_4\text{--C}_8$ -Alkyl substituiertes Benzyl oder eine Gruppe der Formel III bedeuten,



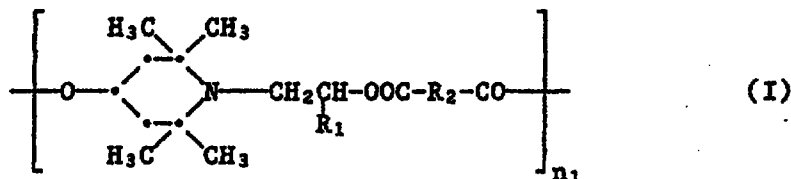
worin R_8 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl, durch --OH substituiertes $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl, Benzyl, Acyl, acetyl, oder crotonoyl bedeutet, mit der Bedingung, dass das an das Stickstoffatom der Piperidylgruppe gebundene C-Atom ein primäres Kohlenstoffatom ist, R_4 $\text{C}_2\text{--C}_8$ -Alkyl ist und R_7 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl, Phenyl, durch --OH und/oder $\text{C}_4\text{--C}_8$ -Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, durch --OH und/oder $\text{C}_4\text{--C}_8$ -Alkyl substituiertes Benzyl oder eine Gruppe der Formel III bedeutet oder die Reste R_6 und R_7 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, n_2 eine ganze Zahl von 2 bis 100 ist und mindestens einer der Reste R_3 , R_5 , R_6 und R_7 eine Gruppe der Formel III darstellt.

2. Ein Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, worin R_3 und R_5 eine Gruppe der Formel III bedeuten.
3. Ein Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, worin R_8 Wasserstoff oder Methyl bedeutet.
4. Ein Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, worin R_6 Wasserstoff ist und R_7 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl bedeutet

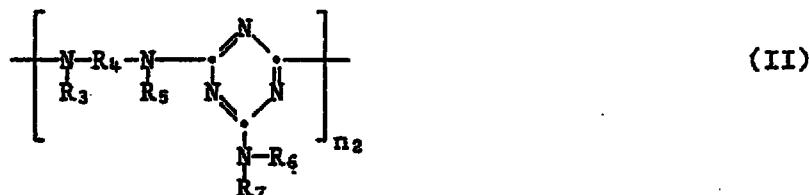
Die Beispiele 1 und 2 zeigen deutlich, dass die Mischung von bestimmten hochmolekularen Polyalkylpiperidinen im Schutz gegen den lichtinduzierten Abbau von organischem Material einen ausgeprägten Synergismus aufweist.

Ansprüche

1. Ein Stabilisatorgemisch enthaltend
 - a) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel I,



- worin R_1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R_2 eine direkte Bindung oder C_1 - C_{10} -Alkylen ist und n_1 eine ganze Zahl von 2 bis 100 darstellt, und
- b) mindestens ein Polyalkylpiperidin der Formel II,



worin

R_3 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, durch -OH und/oder C_4 - C_8 -Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, durch -OH und/oder C_4 - C_8 -Alkyl substituiertes Benzyl oder eine Gruppe der Formel III bedeuten,



worin R_8 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, durch -OH substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl, Acyl, acetyl, oder crotonoyl bedeutet, mit der Bedingung, dass das an das Stickstoffatom der Piperidylgruppe gebundene C-Atom ein primäres Kohlenstoffatom ist, R_4 C_2 - C_8 -Alkylen ist und R_7 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, Phenyl, durch -OH und/oder C_4 - C_8 -Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, durch -OH und/oder C_4 - C_8 -Alkyl substituiertes Benzyl oder eine Gruppe der Formel III bedeutet oder die Reste R_6 und R_7 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, n_2 eine ganze Zahl von 2 bis 100 ist und mindestens einer der Reste R_3 , R_5 , R_6 und R_7 eine Gruppe der Formel III darstellt.

2. Ein Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 1, worin R_3 und R_5 eine Gruppe der Formel III bedeuten.
3. Ein Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 1, worin R_8 Wasserstoff oder Methyl bedeutet.
4. Ein Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 1, worin R_6 Wasserstoff ist und R_7 C_1 - C_{10} -Alkyl bedeutet



oder R₆ und R₇ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, die Gruppe

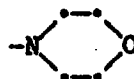


5

bilden.

5. Ein Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 4, worin die Reste R₆ und R₇ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, die Gruppe

10



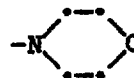
15

bilden.

6. Ein Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 1, worin n₁ und n₂ unabhängig voneinander ganze Zahlen von 2 bis 35 sind.
7. Ein Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 1, worin R₃ und R₅ eine Gruppe der Formel III bedeuten, R₄ Hexamethylen ist, R₆ und R₈ Wasserstoff sind und R₇ 1,1,3,3-Tetramethylbutyl bedeutet oder R₆ und R₇ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Gruppe

20

25



bilden.

30

8. Ein Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 1, worin R₂ C₁-C₄-Alkylen und R₁ Wasserstoff bedeuten.
9. Ein Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 8, worin R₂ Ethylen bedeutet.
10. Ein Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 1, bestehend aus a) mindestens einem Polyalkylpiperidin der Formel I und b) mindestens einem Polyalkylpiperidin der Formel II.
11. Zusammensetzung enthaltend ein synthetisches Polymer und ein Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 1.
12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das synthetische Polymer ein Polyolefin ist.
13. Verwendung von einem Stabilisatorgemisch gemäß Anspruch 1 zum Stabilisieren von synthetischen Polymeren gegen lichtinduzierten Abbau.

35

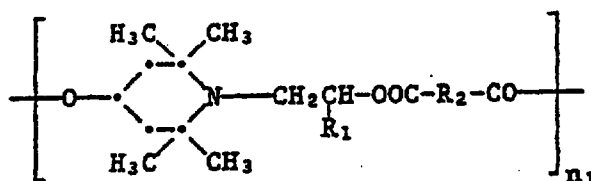
40

45

Claims

1. A stabilizer mixture containing
- a) at least one polyalkyl piperidine of the formula I

50



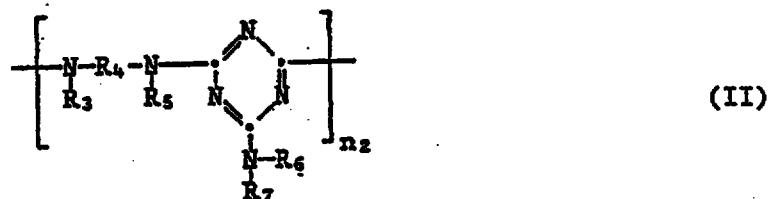
55

(I)



in which R_1 is hydrogen or methyl, R_2 is a direct bond or C_1 - C_{10} alkylene and n_1 is an integer from 2 to 100, and

b) at least one polyalkylpiperidine of the formula II



15 in which R_3 , R_5 and R_6 independently of one another are hydrogen, C_1 - C_4 alkyl, phenyl, phenyl which is substituted by -OH and/or C_4 - C_8 alkyl, benzyl or benzyl which is substituted by -OH and/or C_4 - C_8 alkyl or are a group of the formula III



25 in which R_8 is hydrogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkyl which is substituted by -OH, or is benzyl, allyl, acetyl or crotonyl, subject to the condition that the C atom attached to the nitrogen atom of the piperidyl group is a primary carbon atom, R_4 is C_2 - C_8 alkylene and R_7 is hydrogen, C_1 - C_{10} alkyl, phenyl, phenyl which is substituted by -OH and/or C_4 - C_8 alkyl, benzyl or benzyl which is substituted by -OH and/or C_4 - C_8 alkyl, or is a group of the formula III, or the radicals R_6 and R_7 , together with the nitrogen atom to which they are attached, form a 6-membered heterocyclic ring, n_2 is an integer from 2 to 100, and at least one of the radicals R_3 , R_5 , R_6 and R_7 , is a group of the formula III.

2. A stabilizer mixture according to claim 1, in which R_3 and R_5 are a group of the formula III.

35 3. A stabilizer mixture according to claim 1, in which R_8 is hydrogen or methyl.

4. A stabilizer mixture according to claim 1, in which R_6 is hydrogen and R_7 is C_1 - C_{10} alkyl, or R_6 and R_7 , together with the nitrogen atom to which they are attached, form the group



45 5. A stabilizer mixture according to claim 4, in which the radicals R_6 and R_7 , together with the nitrogen atom to which they are attached, form the group



55 6. A stabilizer mixture according to claim 1, in which n_1 and n_2 independently of one another are integers from 2 to 35.

7. A stabilizer mixture according to claim 1, in which R_3 and R_5 are a group of the formula III, R_4 is hexamethylene, and R_8 are hydrogen and R_7 is 1,1,3,3-tetramethylbutyl, or R_6 and R_7 , together with the nitrogen atom to which they are attached, form a group





5

8. A stabilizer mixture according to claim 1, in which R_2 is C_1 - C_4 alkylene and R_1 is hydrogen.

9. A stabilizer mixture according to claim 8, in which R_2 is ethylene.

10. A stabilizer mixture according to claim 1, consisting of a) at least one polyalkylpiperidine of the formula I and b) at least one polyalkylpiperidine of the formula II.

11. A composition containing a synthetic polymer and a stabilizer mixture according to claim 1.

12. A composition according to claim 11, wherein the synthetic polymer is a polyolefin.

13. Use of a stabilizer mixture according to claim 1 for stabilizing synthetic polymers against degradation induced by light.

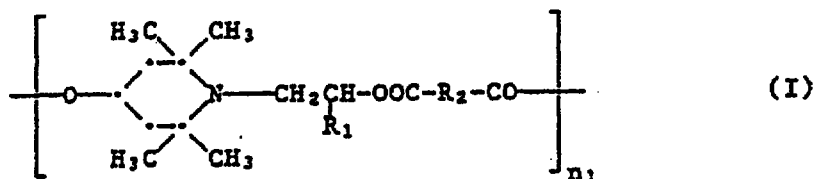
20

Revendications

1. Mélange stabilisant qui contient :

a) au moins une polyalkyl-pipéridine répondant à la formule I:

25



30

dans laquelle

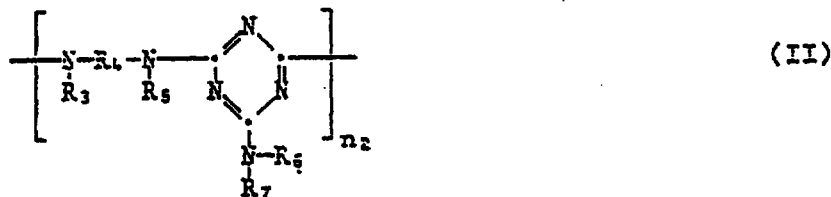
35

R_1 représente l'hydrogène ou un méthyle,

R_2 représente une liaison directe ou un alkylène en C_1 - C_{10} et

n_1 représente un nombre entier de 2 à 100, et b) au moins une polyalkyl-pipéridine répondant à la formule II:

40



45

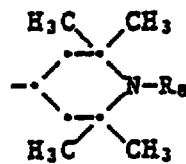
dans laquelle

50

R_3 , R_4 et R_5 représentent chacun, indépendamment les uns des autres, l'hydrogène, un alkyle en C_1 - C_4 , un phényle, un phényle porteur d'un -OH et/ou d'un alkyle en C_4 - C_8 , un benzyle, un benzyle porteur d'un -OH et/ou d'un alkyle en C_4 - C_8 ou un radical répondant à la formule III:

55





(III)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

dans laquelle R₈ représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₄, un alkyle en C₁-C₄ porteur d'un -OH, d'un benzyle, un allyle, un acétyle ou un crotonyle, avec la condition que l'atome de carbone lié à l'atome d'azote du radical pipéridyle soit un atome de carbone primaire,

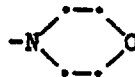
R₄ représente un alkylène en C₂-C₈,

R₇ représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₀, un phényle, un phényle porteur d'un -OH et/ou d'un alkyle en C₄-C₈, un benzyle, un benzyle porteur d'un -OH et/ou d'un alkyle en C₄-C₈, ou un radical de formule III, ou

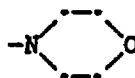
R₆ et R₇ forment ensemble, et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle à six maillons, et

n₂ représente un nombre entier de 2 à 100, au moins un des symboles R₃, R₅, R₆ et R₇ représentant un radical de formule III.

2. Mélange stabilisant selon la revendication 1 dans lequel R₃ et R₅ représentent chacun un radical de formule III.
3. Mélange stabilisant selon la revendication 1 dans lequel R₈ représente l'hydrogène ou un méthyle.
4. Mélange stabilisant selon la revendication 1 dans lequel R₆ représente l'hydrogène et R₇ un alkyle en C₁-C₁₀, ou R₆ et R₇ forment ensemble, et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un radical



5. Mélange stabilisant selon la revendication 4 dans lequel R₆ et R₇ forment ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un radical



6. Mélange stabilisant selon la revendication 1 dans lequel n₁ et n₂ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier de 2 à 35.
7. Mélange stabilisant selon la revendication 1 dans lequel R₃ et R₅ représentent chacun un radical de formule III, R₄ représente un radical hexaméthylène, R₆ et R₈ représentent chacun l'hydrogène et R₇ représente un radical tétraméthyl-1,1,3,3 butyle, ou R₆ et R₇ forment ensemble, et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un radical



8. Mélange stabilisant selon la revendication 1 dans lequel R₂ représente un alkylène en C₁-C₄ et R₁ l'hydrogène.
9. Mélange stabilisant selon la revendication 8 dans lequel R₂ représente un radical éthylène.



10. Mélange stabilisant selon la revendication 1 qui est constitué a) d'au moins une polyalkyl-pipéridine de formule I et b) d'au moins une polyalkyl-pipéridine de formule II.

11. Composition contenant un polymère synthétique et un mélange stabilisant selon la revendication 1.

12. Composition selon la revendication 11 caractérisée en ce que le polymère synthétique est une polyoléfine.

13. Application d'un mélange stabilisant selon la revendication 1 à la stabilisation de polymères synthétiques contre la dégradation induite par la lumière.

