



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 03 438 T3** 2010.04.15

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 485 441 B2**  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 03 438.1**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/02619**  
(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 712 000.3**  
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/081690**  
(86) PCT-Anmeldetag: **13.03.2003**  
(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **02.10.2003**  
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.12.2004**  
(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **01.02.2006**  
(97) Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents beim EPA: **05.08.2009**  
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.04.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09J 7/02** (2006.01)  
**C08K 5/134** (2006.01)  
**C08F 8/00** (2006.01)  
**C08K 5/09** (2006.01)  
**C08K 5/13** (2006.01)  
**C08K 5/098** (2006.01)  
**C08J 7/04** (2006.01)  
**C09D 5/32** (2006.01)  
**C09D 133/06** (2006.01)  
**C09D 133/00** (2006.01)  
**C09D 201/00** (2006.01)  
**C09D 167/00** (2006.01)

**Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert**

(30) Unionspriorität:  
**02405218**      **21.03.2002**      **EP**  
(73) Patentinhaber:  
**BASF SE, 67063 Ludwigshafen, DE**  
(74) Vertreter:  
**Maiwald Patentanwalts-gesellschaft mbH, 80335 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR**  
(72) Erfinder:  
**THIBAUT, Daniel, F-68730 Blotzheim, FR**

(54) Bezeichnung: **WAESSRIGE DISPERSIONEN FUER ANTIOXIDANTIEN**

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

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Emulsion von dem o/w-Typ für feste Antioxidantien.

**[0002]** Feste Additive, wie bestimmte kommerzielle phenolische Antioxidantien aus den Irganox®-Reihen (Handelsmarke von Ciba Specialty Chemicals), beispielsweise IRGANOX 1076: Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, werden in einer großen Vielfalt von technischen Anwendungen, beispielsweise für die Stabilisierung von Polymeren gegen oxidativen, thermischen oder durch Licht induzierten Abbau, verwendet. Eine kleine Teilchengröße ist bevorzugt, um die Wirksamkeit des angewendeten Additivs zu gewährleisten. Die ideale Teilchengröße sollte hauptsächlich im Bereich von 0,1 bis 10,0 µm liegen. Jede Teilchengröße, die kleiner als 5,0 µm ist, ist besonders bevorzugt.

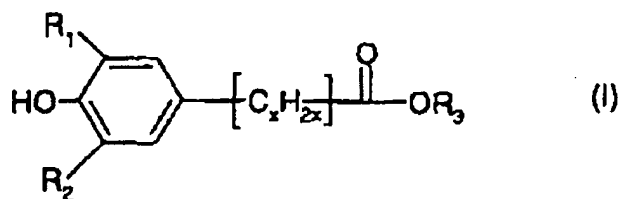
**[0003]** Nassvermahlen ist im Gegensatz zu Vermahlen von trockenen Teilchen ein Standardverfahren zum Gewinnen von Teilchen dieser kleinen Größe. Dieses Verfahren vereinigt die Vorteile einer Verminderung von kleinen Teilchen mit der Herstellung einer Dispersion, die die Teilchen in einer inerten Flüssigkeit umfasst. Solche Dispersionen werden vorzugsweise aus Feststoffen durch Vermahlen in desionisiertem Wasser als Dispersionsmittelfase hergestellt und erfordern das Vorliegen und/oder den anschließenden Zusatz von verschiedenen Additiven, wie Tenside, Verdickungsmittel und Fungizide, um die mechanische und chemische Stabilisierung der Dispersion zu sichern. Die Feststoffe werden durch Aufbereitungsverfahren, wie Kristallisation, Filtration, Trocknen oder Vermahlen, in einem folgenden Schritt, anschließend an deren Synthese, hergestellt. Die vorliegende Erfindung ist vorgesehen, den Nassvermahlungsschritt gegen einen zweckmäßigeren und geeigneteren Schritt zum Vermindern der Teilchengröße zu ersetzen.

**[0004]** EP-A-281 210 und die Japanische Patentanmeldung Kokai H11-349940 offenbaren das gleichzeitige Erhitzen von phenolischen Antioxidantien, Polyvinylalkohol und weiteren Additiven in einer wässrigen Phase.

**[0005]** Es wurde überraschenderweise gefunden, dass das Umwandeln von phenolischen Antioxidantien zu einer wässrigen Emulsion die Teilchengröße von festen phenolischen Antioxidantien, sogar weiter bis zur Größe von kleinen Tröpfchen, vermindert. Es war vorher nicht bekannt, dass eine Schmelze, hergestellt aus festem Material von phenolischen Antioxidantien der Formel (I), als eine Emulsion in einer wässrigen Phase, worin das nichtionische Tensid Polyvinylalkohol dispergiert ist, dispergierbar ist. Die Herstellung einer geschmolzenen Phase und ihre anschließende Dispersion zur Gewinnung einer Emulsion ist deutlich vorteilhafter als das Standardverfahren des Isolierens eines Feststoffs, durch beispielsweise Kristallisation, und sein anschließendes Nassvermahlen.

**[0006]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Emulsion von dem o/w-Typ, umfassend

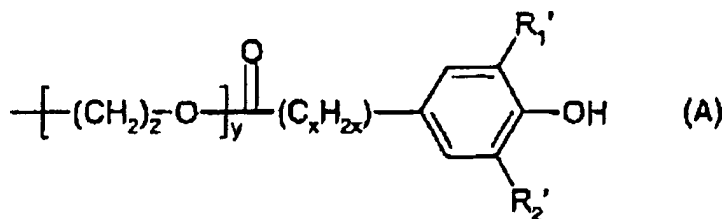
a) eine Verbindung der Formel:



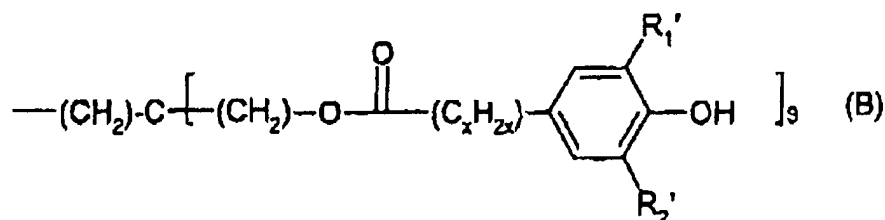
worin einer von  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig von dem anderen Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl wiedergibt und der andere  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -Alkyl wiedergibt;

$x$  null (direkte Bindung) oder eine Zahl von eins bis drei wiedergibt; und

$\text{R}_3$   $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$ -Alkyl; oder Gruppen der Teilformeln



oder



wiedergibt, worin

einer von  $\text{R}_1'$  und  $\text{R}_2'$  unabhängig von dem anderen Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl wiedergibt und der andere  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -Alkyl wiedergibt;

x null (direkte Bindung) oder eine Zahl von eins bis drei wiedergibt; und

y eine Zahl von zwei bis sechs wiedergibt;

b) Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einem Hydrolysegrad von etwa 70,0–99,9%; und gegebenenfalls weitere Additive; und

c) Wasser.

**[0007]** Die in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendeten allgemeinen Begriffe werden, sofern nicht anders definiert, wie nachstehend definiert:

Der Begriff wässrige Dispersion umfasst ein beliebiges Gemisch von zwei Phasen, worin dispergierte Teilchen homogen in einer Dispersionsmittelpase (Dispergenz) verteilt sind, was in dem vorliegenden Fall Wasser ist.

**[0008]** Der Begriff wässrige Dispersion wird innerhalb der Grenzen von so genannten fest/flüssig- oder flüssig/flüssig-dispersen Systemen, beispielsweise Emulsion, Dispersion, entgegengesetzt zu anderen Arten von Dispersionen, wie fest/Gas, beispielsweise Rauch, oder Gas/flüssig-Dispersionen, beispielsweise Schäume, definiert. Fest/flüssig-Dispersionen, die hier angewendet werden, bestehen aus einem Zwei-Phasen-System, das unlösliche, feste Teilchen oder feste Teilchen von niedriger Löslichkeit innerhalb einer Flüssigkeit enthält. Flüssig/flüssig-Dispersionen werden üblicherweise als Emulsionen definiert und bestehen aus zwei getrennten Phasen verschiedener Polarität. In dem vorliegenden Fall wird eine unpolare Phase in der polaren Phase, die Wasser darstellt, dispergiert.

**[0009]** Der Begriff dispergierte Teilchen umfasst feste und im vorliegenden Fall insbesondere flüssige Teilchen, die im Fall der Verbindung der Formel (I) innerhalb einer flüssigen Phase, beispielsweise Wasser, homogen zu verteilen sind. Homogene Verteilung bedeutet, dass die Konzentration der festen oder flüssigen Teilchen innerhalb des flüssigen Dispersionsmittels identisch oder fast identisch in einer beliebigen Volumenfraktion von jener flüssigen Phase (auch Verteilung von flüssigen oder festen Teilchen) ist.

#### Komponente a)

**[0010]** In einer Verbindung der Formel (I) umfassen  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$ , definiert als  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, die unverzweigten und verzweigten (falls möglich) Gruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl und tert-Butyl.

**[0011]**  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$ , definiert als  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, umfassen die unverzweigten und vorzugsweise verzweigten Gruppen, beispielsweise Isopropyl, Isobutyl oder tert-Butyl.

**[0012]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung geben einer von  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl oder tert-Butyl, wieder, und der andere gibt  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, insbesondere tert-Butyl, wieder.

**[0013]** Der Zahlenwert x gibt null oder eine Zahl von eins bis drei wieder.

**[0014]** In dem Fall, dass x null ist, ist die direkte Bindung definiert.

**[0015]** In dem Fall, dass x eins ist, gibt die Gruppe  $\text{C}_x\text{H}_{2x}$  Methylen wieder.

**[0016]** In dem Fall, dass x die Zahl zwei wiedergibt, gibt die Gruppe  $-\text{C}_x\text{H}_{2x}-$  1,1- oder vorzugsweise 1,2-Ethylen wieder.

**[0017]** In dem Fall, dass x die Zahl drei wiedergibt, gibt die Gruppe  $-\text{C}_x\text{H}_{2x}-$  1,1-, 1,2- oder vorzugsweise 1,3-Propylen wieder.

**[0018]**  $R_3$ , definiert als  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkyl, gibt beispielsweise n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, n-Nonyl oder 1,1,3-Trimethylhexyl oder  $C_{10}$ - $C_{22}$ -Alkyl, insbesondere geradkettiges  $C_{10}$ - $C_{22}$ -Alkyl, beispielsweise n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl, oder höhere Homologe davon wieder.

**[0019]** Eine besonders bevorzugte Verbindung, worin  $R_1$  und  $R_2$  tert-Butyl wiedergeben,  $R_3$   $C_{10}$ - $C_{22}$ -Alkyl, insbesondere n-Octadecyl, wiedergibt, und x die Zahl zwei ist, ist IRGANOX 1076: n-Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat.

**[0020]** In einer Verbindung (I), worin  $R_3$  Gruppen der Teilformeln (A) und (B) wiedergibt, haben  $R_1'$  und  $R_2'$  die gleichen, wie vorstehend definierten Bedeutungen bezüglich  $R_1$  und  $R_2$ . Vorzugsweise gibt einer von  $R_1'$  und  $R_2'$  Methyl oder tert-Butyl wieder und der andere gibt  $C_3$ - $C_9$ -Alkyl, insbesondere tert-Butyl, wieder.

**[0021]** In einer Verbindung (I), worin  $R_3$  die Gruppe der Teilformel (A) wiedergibt, gibt y eine Zahl von zwei bis sechs, vorzugsweise drei, wieder.

**[0022]** Eine besonders bevorzugte Verbindung (I), worin einer von  $R_1$  und  $R_2$  Methyl wiedergibt und der andere tert-Butyl wiedergibt, x zwei wiedergibt,  $R_3$  eine Gruppe der Teilformel A wiedergibt, worin  $R_1'$  und  $R_2'$  wie für  $R_1$  und  $R_2$  definiert sind, x zwei wiedergibt und y drei wiedergibt, ist IRGANOX 245: Ethylen-bis(oxyethylen)bis[3-(5-tert-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)-propionat].

**[0023]** Eine besonders bevorzugte Verbindung (I), worin  $R_1$  und  $R_2$  tert-Butyl wiedergeben, x drei wiedergibt und  $R_3$  eine Gruppe der Teilformel B wiedergibt, worin  $R_1'$  und  $R_2'$  wie für  $R_1$  und  $R_2$  definiert sind und x zwei wiedergibt, ist IRGANOX 1010: Tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat].

#### Komponente b)

**[0024]** Geeignete Polyvinylalkohole sind durch Hydrolyse von Polyvinylacetat erhältlich und haben eine mittlere Molmasse von ungefähr 15000 bis 250000, was einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 entspricht. Geeignete Polyvinylalkohole haben einen Hydrolysegrad von etwa 70,0–99,9 Mol-% und werden durch deren Viskosität (einer 4%igen wässrigen Lösung) gemäß DIN 53 015 von 2,5 bis 60,0 [mPa·s] charakterisiert. Der Esterwert gemäß DIN 53 401 sinkt von 220 auf 8,0 [mg KOH/g] und der Restacetylgehalt von 17,0 auf 0,2 Gewichtsprozent, bei ansteigendem Hydrolysegrad.

**[0025]** Geeignete Polyvinylalkohole sind die kommerziellen Produkte, die unter der Handelsmarke Mowiol® (Clariant GmbH, D-65926 Frankfurt) erhältlich sind. Spezieller Bezug erfolgt hinsichtlich der Produkte 3- und 15-96; 3-, 4-, 6-, 10-, 20- und 56-98; oder 15- und 28-99 (vollständig hydrolysierte Qualitäten).

**[0026]** Besonders bevorzugt sind die kommerziellen Produkte 15-79; 3-83; 4-, 5-, 8-, 18-, 23-, 26-, 40-, 47- und 56-88; 30-92 (teilhydrolysierte Qualitäten).

#### Komponente c)

**[0027]** Wasser liegt in der Emulsion als der Rest vor, um 100,0 Gewichtsprozent herzustellen. Der Zusatz von gereinigtem, beispielsweise desionisiertem oder destilliertem Wasser, ist bevorzugt.

**[0028]** Die Emulsion der Erfindung kann zusätzliche Additive umfassen, die zur Verwendung in Polymeren geeignet sind, vorzugsweise Additive, die üblicherweise zum Verbessern der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Polymeren, die diese Additive enthalten, verwendet werden. Die Hilfsstoffe können in der Dispersion in variierenden Anteilen, beispielsweise in Mengen von bis zu 40,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,05% bis 40,0 Gewichtsprozent, bevorzugter 0,05% bis 25,0 Gewichtsprozent, mit besonderer Bevorzugung von 0,05% bis 10,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegen. Geeignete Gruppen von zusätzlichen Additiven werden hier beispielhaft aufgeführt: Antioxidantien, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus alkylierten Monophenolen, Alkylthiomethylphenolen, Hydrochinonen und alkylierten Hydrochinonen, Tocopherolen, hydroxylierten Thiodiphenylethern, Alkyliden-bis-phenolen, O-, N- und S-Benzylverbindungen, hydroxybenzylierten Malonaten, aromatischen Hydroxybenzylverbindungen, Triazinverbindungen, Benzylphosphonaten, Acylaminophenolen, Estern und Amidinen von  $\beta$ -(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure,  $\beta$ -(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure oder  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, Ascorbinsäure, aminischen Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Phosphiten, Phosphinen, Phosphoniten, Hydroxylaminen, Nitronen, Thiosynergisten, Peroxidfängern, Polyamidstabilisatoren.

satoren, basischen Co-Stabilisatoren, Kernbildungsmitteln, Füllstoffen und Verstärkungsmitteln, Weichmachern, Gleitmitteln, Emulgatoren, Pigmenten, rheologischen Additiven, Nivellierhilfen, optischen Aufhellern, Flammverzögerungsmitteln, antistatischen Mitteln, Treibmitteln, Benzofuranonen und Indolinonen.

**[0029]** Geeignete Additive, die gegebenenfalls in der erfindungsgemäßen Emulsion vorliegen, können aus der nachstehenden, nicht abschließenden Liste spezieller Additive ausgewählt werden:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, zum Beispiel 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(1-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-methoxymethylphenol, Nonylphenole, die in den Seitenketten linear oder verzweigt sind, wie 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1-methylundec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol und Gemische davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, zum Beispiel 2,4-Dioctylthiomethyl-6-t-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthio-methyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, zum Beispiel 2,6-Di-t-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-t-butylhydrochinon, 2,5-Di-t-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-t-butylhydrochinon, 2,5-Di-t-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, zum Beispiel  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Tocopherole und Gemische davon (Vitamin E).

1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, zum Beispiel 2,2'-Thiobis(6-t-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thiobis(4-octylphenol), 4,4'-Thiobis(6-t-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thiobis(6-t-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thiobis-(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid.

1.6. Alkylidenbisphenole, zum Beispiel 2,2'-Methylenbis(6-t-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-t-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(4,6-di-t-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-t-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(6-t-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylenbis[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylenbis[6-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylenbis(2,6-di-t-butylphenol), 4,4'-Methylenbis(6-t-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxy-benzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis-(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycolbis[3,3-bis-(3'-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, Bis[2-(3'-t-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-t-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.

1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, zum Beispiel 3,5,3',5'-Tetra-t-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-t-butylbenzylmercaptoacetat, Tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)amin, Bis-(4-t-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalat, Bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, Isooctyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.

1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, zum Beispiel Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-t-butyl-2-hydroxybenzyl)malonat, Dioctadecyl-2-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonat, Didodecylmercaptocetyl-2,2-bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat, Di[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.

1.9. Aromatische Hydroxybenzylverbindungen, zum Beispiel 1,3,5-Tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.

1.10. Triazinverbindungen, zum Beispiel 2,4-Bisocetylmercapto-6-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-anilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-t-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-cyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.11. Benzylphosphonate, zum Beispiel Dimethyl-2,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-t-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, das Calciumsalz des Monoethylesters von 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure.

1.12. Acylaminophenole, zum Beispiel 4-Hydroxylauranilid, 4-Hydroxystearanilid, Octyl-N-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)amin.

tyl-4-hydroxyphenyl)carbamat.

1.13. Ester von  $\beta$ -(3,5-Di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, *n*-Octanol, *i*-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Pro-pandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, *N,N'*-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

1.14. Ester von  $\beta$ -(5-*t*-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, *n*-Octanol, *i*-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Pro-pandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat, *N,N'*-Bis(2-hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

1.15. Ester von  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, *N,N'*-Bis(2-hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

1.16. Ester von 3,5-Di-*t*-butyl-4-hydroxyphenylacrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Pro-pandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat, *N,N'*-Bis(2-hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

1.17. Amide von  $\beta$ -(3,5-Di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, beispielsweise *N,N'*-Bis-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethyldiamid, *N,N'*-Bis(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethyldiamid, *N,N'*-Bis(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazid, *N,N'*-Bis[2-(3-[3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyloxy)ethyl]oxamid (Naugard®XL-1 erhalten von Uniroyal).

1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C)

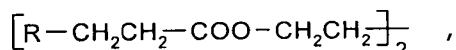
1.19. Aminartige Antioxidantien, zum Beispiel *N,N'*-Diisopropyl-*p*-phenyldiamin, *N,N'*-Di-*sec*-butyl-*p*-phenyldiamin, *N,N'*-Bis(1,4-dimethylpentyl)-*p*-phenyldiamin, *N,N'*-Bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-*p*-phenyldiamin, *N,N'*-Bis(1-methylheptyl)-*p*-phenyldiamin, *N,N'*-Dicyclohexyl-*p*-phenyldiamin, *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenyldiamin, *N,N'*-Di(2-naphthyl)-*p*-phenyldiamin, *N*-Isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenyldiamin, *N*-(1,3-Dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-*p*-phenyldiamin, *N*-(1-Methylheptyl)-*N'*-phenyl-*p*-phenyldiamin, *N*-Cyclohexyl-*N'*-phenyl-*p*-phenyldiamin, 4-(*p*-Toluolsulfamoyl)diphenylamin, *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-di-*sec*-butyl-*p*-phenyldiamin, Diphenylamin, *N*-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, *N*-Phenyl-1-naphthylamin, *N*-(4-*t*-Octylphenyl)-1-naphthylamin, *N*-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, zum Beispiel *p,p'*-Di-*t*-octyldiphenylamin, 4-*n*-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Di(4-methoxyphenyl)amin, 2,6-Di-*t*-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, *N,N,N',N'*-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-Di[(2-methylphenyl)amino]ethan, 1,2-Diphenylaminopropan, (*o*-Tolyl)biguanid, Di[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin, *t*-octyliertes *N*-Phenyl-1-naphthylamin, ein Gemisch von mono- und dialkylierten *t*-Butyl/*t*-Octyldiphenylaminen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyldiphenylaminen, Gemische von mono- und dialkylierten *t*-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, ein Gemisch von mono- und dialkylierten *t*-Butyl/*t*-Octylphenothiazinen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten *t*-Octylphenothiazinen, *N*-Allylphenothiazin, *N,N,N',N'*-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, *N,N*-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethyldiamin, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

1.20. Polyphenolische Antioxidantien, zum Beispiel Derivate von *p*-Cresol und Dicyclopentadien zum Beispiel WINGSTAY L (Goodyear), CAS-Nr. 68610-51-5.

2. UV-Absorptionsmittel und Lichtstabilisatoren

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, zum Beispiel 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-*t*-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyl-ethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl-ethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)phenyl)benzotriazol.

riazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl]ethyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyl)ethyl)phenylbenzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonyl)ethyl]-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300;



worin R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl, 2-[2'-Hydroxy-3'-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]benzotriazol; 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)phenyl]benzotriazol.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, zum Beispiel die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivate.

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

2.4. Acrylate, zum Beispiel Ethyl-1 $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphenylacrylat oder Isooctyl- $\alpha$ 1-cyano- $\beta,\beta$ -diphenylacrylat, Methyl- $\alpha$ -carbomethoxycinnamat, Methyl- $\alpha$ 1-cyano- $\beta$ 1-methyl-p-methoxycinnamat oder Butyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxycinnamat, Methyl- $\alpha$ 1-carbomethoxy-p-methoxycinnamat und N-( $\beta$ -Carbomethoxy- $\beta$ -cyanovinyl)-2-methylindolin.

2.5. Nickelverbindungen, zum Beispiel Nickelkomplexe von 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], wie der 1:1- oder 1:2-Komplex, mit oder ohne zusätzliche Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze von Monoalkylestern, wie der Methyl- oder Ethylester, von 4-Hydroxy-3,5-di-t-butylbenzylphosphonsäure, Nickelkomplexe von Ketoximen, beispielsweise von 2-Hydroxy-4-methylphenylundecylketoxim, Nickelkomplexe von 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazol, mit oder ohne zusätzliche Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, zum Beispiel Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidiny)l-n-butyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensat von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, lineare oder cyclische Kondensate von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-t-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitritotriacetat, Tetraakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-t-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, die linearen oder cyclischen Kondensate von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-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, ein Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, das Kondensat von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat von 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin und auch 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS Reg. Nr. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan, das Reaktionsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyloxycarbonyl)-2-(4-methoxyphenyl)ether, N,N'-Bisformyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin, der Diester von 4-Methoxymethylenmalonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxypiperidin, Poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxan, das Reaktionsprodukt von Maleinsäureanhydrid- $\alpha$ -Olefin-Copolymer und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin.

2.7. Oxamide, zum Beispiel 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-t-butoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-t-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxalamid, 2-Ethoxy-5-t-butyl-2'-ethoxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-t-butyloxanilid und Gemische von o- und p-Methoxy- und o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazin, zum Beispiel 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/Tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)-phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

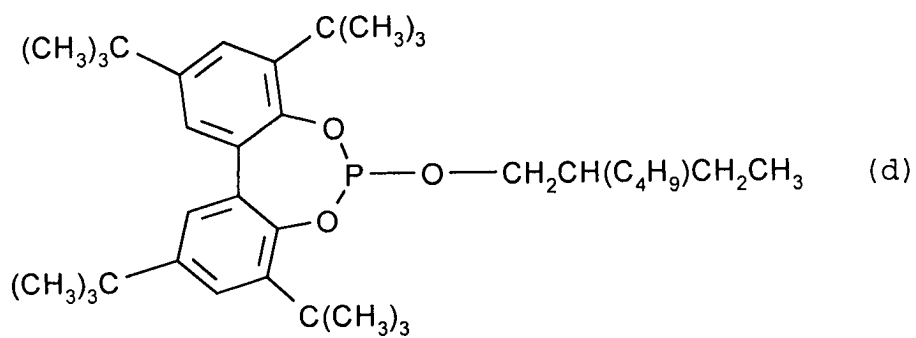
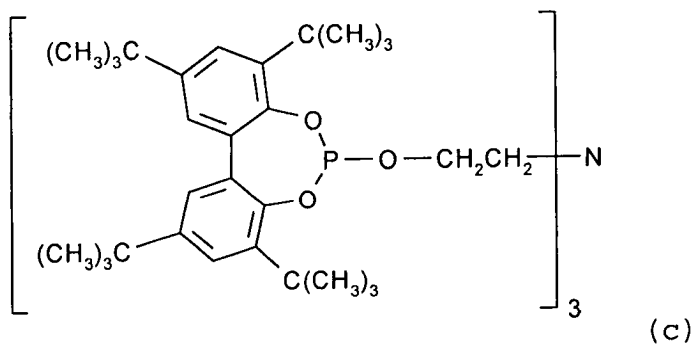
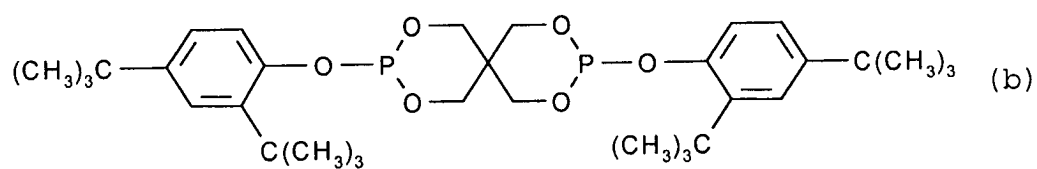
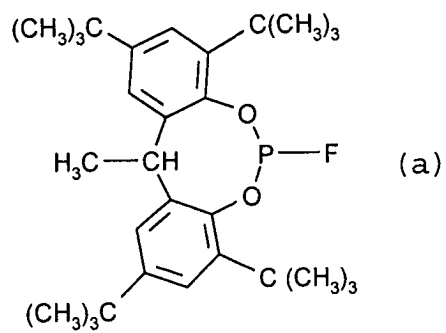
3. Metalldesaktivatoren, zum Beispiel N,N'-Diphenylaloxamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamin-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacylbisphenylhydrazid, N,N'-Diacetyladipoyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)oxalyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)thiopro-pionylhydrazid.

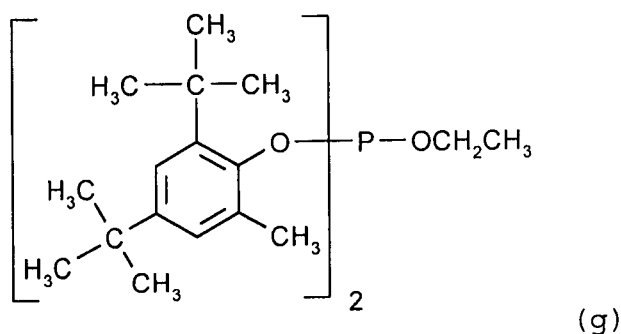
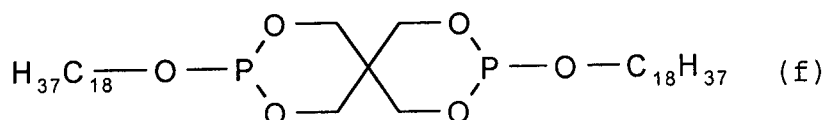
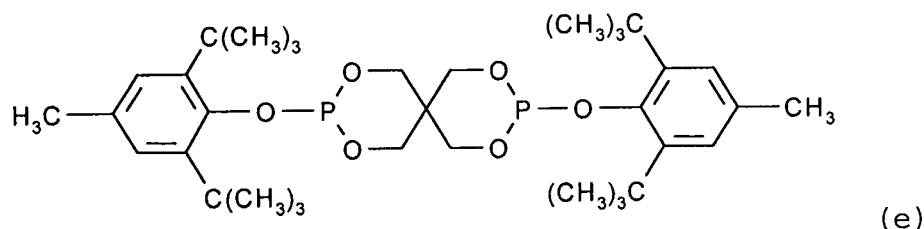
4. Phosphite, Phosphine und Phosphonite, zum Beispiel Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Trimethylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Triphenylphosphin, Distearylpentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-t-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bisisodecylloxypentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-t-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4,6-tri-t-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Tristearylsorbitriphosphit, Tetrakis(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-t-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-t-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-di-oxaphosphocin, Bis(2,4-di-t-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-t-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 2,2',2''-Nitrido[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], 2-Ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit.

**[0030]** Besondere Bevorzugung wird der Verwendung der nachstehenden Phosphite gegeben:

Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit (Irgafos®168, Ciba Speciality Chemicals), Tris(nonylphenyl)phosphit und die Phosphite, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend die nachstehend angegebenen Strukturformeln (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g):







5. Hydroxylamine, zum Beispiel, N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-Diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin von hydrierten Talgfettaminen.

6. Nitron, zum Beispiel, N-Benzyl- $\alpha$ -phenyl-nitron, N-Ethyl- $\alpha$ -methyl-nitron, N-Octyl- $\alpha$ -heptyl-nitron, N-Lauryl- $\alpha$ -undecyl-nitron, N-Tetradecyl- $\alpha$ -tridecyl-nitron, N-Hexadecyl- $\alpha$ -pentadecyl-nitron, N-Octadecyl- $\alpha$ -heptadecyl-nitron, N-Hexadecyl- $\alpha$ -heptadecyl-nitron, N-Octadecyl- $\alpha$ -pentadecyl-nitron, N-Heptadecyl- $\alpha$ -heptadecyl-nitron, N-Octadecyl- $\alpha$ -hexadecyl-nitron und Nitron, abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen, hergestellt aus hydrierten Talgfettaminen.

7. Thiosynergisten, zum Beispiel, Dilauryl- oder Distearylthiodipropionat.

8. Peroxid-Fänger, zum Beispiel Ester von 1-Thiodipropionsäure, zum Beispiel die Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz von 2-Mercaptobenzimidazol, Zinkdibutyldithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrittraktis(1 $\beta$ -dodecylmercapto)propionat.

9. Polyamid-Stabilisatoren, zum Beispiel, Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphor-Verbindungen und Salzen von zweiwertigem Mangan.

10. Basische Costabilisatoren, zum Beispiel, Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoffderivate, Hydrazinderivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze von höheren Fettsäuren, zum Beispiel Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiumbehenat, Magnesiumstearat, Natriumricinoleat, Kaliumpalmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinkbrenzcatechinat.

11. Keimbildungsmittel, zum Beispiel anorganische Substanzen, wie Talkum, Metalloxide, wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von, vorzugsweise, Erdalkalimetallen; organische Verbindungen, wie Mono- oder Polycarbonsäuren und deren Salze, beispielsweise 4-t-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylelessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; und polymere Verbindungen, beispielsweise ionische Copolymere (Ionomere).

12. Benzofuranone und Indolinone, wie beschrieben, zum Beispiel 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-43 16 611; DE-A-43 16 622; DE-A-43 16 876; EP-A-0 589 839 oder EP-A-0 591 102 oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-t-butylbenzofuran-2-on,

5,7-Di-*t*-butyl-3-[4-(2-stearoyl-oxyethoxy)phenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-*t*-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]-phenyl)benzofuran-2-on], 5,7-Di-*t*-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-*t*-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphe-nyl)-5,7-di-*t*-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-*t*-butylbenzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-*t*-butylbenzofuran-2-on.

13. Andere Additive, zum Beispiel, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Fließsteuerungsmittel, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, antistatische Mittel oder Treibmittel.

**[0031]** Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Emulsion, umfassend

- a) 1,0–80,0% (auf das Gewicht) einer Verbindung der Formel (I);
- b) 0,1–10,0% Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einem Hydrolysegrad von etwa 70,0–99,9%; und gegebenenfalls weitere Additive; und
- c) Wasser als den Rest, um 100,0 Gewichtsprozent zu erzeugen.

**[0032]** Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Emulsion, umfassend

- a) Octadecyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat;
- b) Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einem Hydrolysegrad von etwa 79,0–94,0%; und gegebenenfalls weitere Additive; und
- c) Wasser als den Rest, um 100,0 Gewichtsprozent zu erzeugen.

**[0033]** Eine stark bevorzugte Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Emulsion, umfassend

- a) 10,0–60,0% (auf das Gewicht) Octadecyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat;
- b) 0,1–10,0% Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einem Hydrolysegrad von etwa 79,0–94,0%; und gegebenenfalls weitere Additive; und
- c) Wasser als den Rest, um 100,0 Gewichtsprozent zu erzeugen.

**[0034]** Eine weitere, stark bevorzugte Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Emulsion, umfassend

- a) 40,0–50,0% (auf das Gewicht) Octadecyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat;
- b) 1,0–5,0% Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einem Hydrolysegrad von etwa 79,0–94,0%; und gegebenenfalls weitere Additive; und
- c) Wasser als den Rest, um 100,0 Gewichtsprozent zu erzeugen.

**[0035]** Das Verfahren zur Herstellung der vorstehend definierten Emulsion ist neu und erfinderisch. Deshalb ist das vorstehend definierte Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass eine geschmolzene Phase der Verbindung (I) in einer wässrigen Phase dispergiert wird, worin Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einem Hydrolysegrad von etwa 70,0–99,9% und gegebenenfalls weitere Additive vorliegen.

**[0036]** Eine Emulsion von dem O/W-Typ, umfassend die Komponenten a) und b) innerhalb der wässrigen Phase, wird erhalten. Die Emulsion zeichnet sich durch eine lange Lagerungsstabilität aus.

**[0037]** Gemäß dem Verfahren wird eine feste Verbindung der Formel (I) oder Gemisch mit anderen Verbindungen der Formel (I) erhitzt, insbesondere auf Temperaturen zwischen 55°C und 100°C, um eine Schmelze zu ergeben, die dann in einer wässrigen Dispersion, die 2,0 bis 20,0% (auf das Gewicht) Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einen Hydrolysegrad von etwa 70,0–99,9% und gegebenenfalls weitere Additive umfasst, dispergiert wird. Die Menge einer zu dispergierenden Verbindung der Formel (I) kann innerhalb breiter Grenzen variieren, um eine Konzentration zwischen etwa 1,0–80,0% (auf das Gewicht), vorzugsweise 10,0–60,0% und besonders bevorzugt 40,0–50,0%, einer Verbindung der Formel (I) zu ergeben. Die Dispersion wird homogen durch herkömmliche Mischverfahren, wie jene, die zum Herstellen von Emulsionen bekannt sind, hergestellt. Das Vermischen kann durch kräftiges Schütteln, unter Anwendung einer Dispergiervorrichtung, beispielsweise eines Vortex-Mischers, oder Anwendung einer Dispergiervorrichtung vom <sup>®</sup>POLYTRON-Typ (Kinematica AG, Littau, Schweiz), oder Dispergiervorrichtungen, hergestellert von IKA (Staufen, Deutschland), eines statischen Mischers und herkömmlichen Rührvorrichtungen mit einem Propeller oder Paddelblatt, oder Anwenden eines Magnetrührers oder Phasenmischers, bewirkt werden.

**[0038]** Um ein besonders homogenes Gemisch zu erhalten, wird Rühren bei hoher Geschwindigkeit, beispielsweise unter Verwendung von Y-Strahl-Rührern (<sup>®</sup>Y-Strahl, <sup>®</sup>Ultraturrax) oder von Polytron hergestellten Rührvorrichtungen, beispielsweise Polytron PT 3000 oder DH 30/30, oder unter Anwendung eines Hochdruck-rotor/-statormischers, beispielsweise der BUSS-Mischtur-bine, ausgeführt.

**[0039]** Ungefähr 0,1 bis 90,0 Gewichtsprozent der Bestandteile (ohne die Wasserkomponente), bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, vorzugsweise ungefähr 1,0 bis 60,0 Gewichtsprozent, können in der wässrigen Phase dispergiert werden. In dem Fall, dass keine Umkristallisation stattfindet, kann die erhaltliche Dispersion als eine Emulsion definiert werden. Die Emulsion ist unter den nachstehenden Bedingungen bei 0–40°C für einen Zeitraum von mindestens 3 Monaten lagerungsstabil.

**[0040]** Mit Hilfe analytischer Messungen von Mikroskop-, Laserlichtstreuungs- oder Elektronenmikrographien wird die Größe und Homogenität der in der wässrigen Dispersion vorliegenden Teilchen, beispielsweise Tröpfchen oder feste Teilchen, bestimmt.

**[0041]** Eine mittlere Tröpfchengröße (50 x) von weniger als 1,5 µm für eine Population von  $\geq 99\%$  (99 x)  $< 6,0$  µm ist typisch. Wenn feste Teilchen vorliegen, wird eine mittlere Teilchengröße (50 x) von weniger als 2,0 µm für eine Population von  $\geq 99\%$  (99 x)  $< 15,0$  µm beobachtet.

**[0042]** Ein repräsentatives Beispiel, wie durch Tröpfchengrößenanalyse durch Laserlichtstreuung (Sympatec Helos) bestimmt, ist durch eine mittlere Tröpfchengröße von 1,3 µm (50 x) und 90%  $< 3,0$  µm (90 x) und eine maximale Tröpfchengröße von  $< 5,0$  µm (99 x) gekennzeichnet.

**[0043]** Anschließende Umkristallisation mit der Umwandlung zu einer wässrigen Dispersion, die feste Teilchen umfasst, wird, falls erwünscht, durch Inokulieren der Emulsion mit geeigneten Kristallkeimen ausgeführt. Die in der wässrigen Dispersion vorliegenden Kristalle können dann, falls erwünscht, zu kleineren Teilchengrößen durch herkömmliche Vermahlungsverfahren, wie Nassvermahlen in einer Kugelmühle, umgewandelt werden. Selbst wenn der Feuchtvermahlungsschritt anschließend ausgeführt wird, wird ein klarer Vorteil in der Tatsache gesehen, dass Kristalle erwünschter Teilchengröße eher aus einer Schmelze erhältlich sind, als von anderen Feststoffformen, wie Pulver oder Niederschläge. Dies verhindert den Einschluss von Luft oder anderen unerwünschten Teilchen.

**[0044]** Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft das weitere Verarbeiten der vorstehend definierten Emulsion. Die Emulsion ist besonders geeignet zum Stabilisieren von organischem Material, insbesondere Polymere, speziell Styrol(Co)polymere, wie Polystyrol, ABS (Acrylnitril-Buta-dien-Styrol), IPS (schlagfestes Polystyrol, Ppropf-Copolymer von Styrol auf Polybutadien), MBS (Methacrylnitril-Butadien-Styrol) und SBS (Styrol-Butadien-Styrol). In diesem Zusammenhang wirken sie besonders als Antioxidantien.

**[0045]** Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft Polymerzusammensetzungen, umfassend

- a') eine Verbindung der Formel (I), worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , x und y wie vorstehend definiert sind, und gegebenenfalls weitere Additive;
- b') Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von 500–2500 und einem Hydrolysegrad von 70,0–99,9%; und
- c') das gegen oxidativen, thermischen oder durch Licht induzierten Abbau stabilisierte Polymermaterial.

**[0046]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Polymerzusammensetzungen, umfassend

- a') 1,0–40,0% (auf das Gewicht) einer Verbindung der Formel (I), worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , x und y wie vorstehend definiert sind, und gegebenenfalls weitere Additive;
- b') 0,1–5,0% Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von 500–2500 und einem Hydrolysegrad von 70,0–99,9%; und
- c') 10,0–95,0% gegen oxidativen, thermischen oder durch Licht induzierten Abbau zu stabilisierendes Polymermaterial.

**[0047]** Die Einarbeitung in die Polymermaterialien kann beispielsweise durch Einmischen in die Zusammensetzung und, falls erwünscht, von weiteren Additiven, gemäß bekannten Verfahren ausgeführt werden. Die Einarbeitung in das Polymermaterial kann vor oder während des Formvorgangs oder durch Auftragen der Zusammensetzung auf das Polymer, mit oder ohne anschließende Verdampfung des Lösungsmittels, stattfinden. Im Fall von Elastomeren können diese als Gitter ebenfalls stabilisiert werden.

**[0048]** Die Emulsion kann auch in Form eines Masterbatch zugegeben werden, das die einzelnen, vorstehend definierten Komponenten in einer Konzentration, beispielsweise von 2,5 bis 25,0 Gewichtsprozent, auf das Polymermaterial, das stabilisiert werden soll, enthält.

**[0049]** Die vorstehend definierte Emulsion kann entsprechend durch die nachstehenden Verfahren in Polymere eingearbeitet werden:

- als Emulsion oder Dispersion (beispielsweise für Gitter oder Emulsionspolymere);
- als Trockengemisch während des Vermischens in zusätzliche Komponenten oder Polymergemische;
- durch direkte Zugabe zu der Verarbeitungsapparatur (beispielsweise Extruder, Innenmischer, usw.);
- als eine Lösung oder Schmelze.

**[0050]** Die Polymerzusammensetzungen können in verschiedenen Formen genutzt und dazu verarbeitet werden, um verschiedene Produkte zu ergeben, beispielsweise Filme, Fasern, Bänder, Formverbindungen oder Profile, oder als Bindemittel für Beschichtungsmaterialien, Klebstoffe oder Stuck.

**[0051]** Beispiele für zu stabilisierende Polymermaterialien sind:

1. Polymere von Monoolefinen und Diolefinen, zum Beispiel Polypropylen, Polyisobutylen, Polybut-1-en, Poly-4-methylpent-1-en, Polyisopren oder Polybutadien, sowie Polymere von Cycloolefinen, beispielsweise von Cyclopenten, Norbornen oder Dicyclopentadien, Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), zum Beispiel weiterhin Niederdruck-Polyethylen (HDPE), Hochdruck-Polyethylen (LDPE), lineares Hochdruck-Polyethylen (LLDPE), verzweigtes Hochdruck-Polyethylen (BLDPE).

**[0052]** Polyolefine, d. h. die Polymere der im vorangehenden Absatz beispielhaft angeführten Monoolefine, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können durch verschiedene und insbesondere die nachstehenden Verfahren hergestellt werden:

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

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

3. Copolymere von Monoolefinen und Diolefinen miteinander oder mit anderen Vinylmonomeren, zum Beispiel Ethylen/Propylen-Copolymere, lineares Hochdruck-Polyethylen (LLDPE) und Gemischen davon mit Hochdruck-Polyethylen (LDPE), Propylen-But-1-en-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-But-1-en-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenmonoxid oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere) sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylen-Norbornen; und Gemische von solchen Copolymeren miteinander und mit vorstehend in 1) erwähnten Polymeren, zum Beispiel Polypropylen-Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE-Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE-Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE-Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE-Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, und alternierende oder statistische Polyalkylen-Kohlenmonoxid-Copolymere und Gemische davon mit anderen Polymeren, zum Beispiel Polyamiden.

4. Kohlenwasserstoffharze (zum Beispiel  $C_5$ - $C_9$ ) einschließlich hydrierter Modifizierungen davon (beispielsweise Klebrigmacher) und Gemische von Polyalkylenen und Stärke.

5. Polystyrol, Poly(p-methylstyrol), Poly( $\alpha$ -methylstyrol).

6. Copolymere von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit Dienen oder Acryl-Derivaten, zum Beispiel Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat, Styrol-Butadien-Alkylme-

thacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Gemische mit hoher Schlagzähigkeit von Styrol-Copolymeren und anderem Polymer, zum Beispiel einem Polyacrylat, einem Dienpolymer oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer; und Blockcopolymere von Styrol, wie Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen-Propylen-Styrol.

7. Pfropf-Copolymere von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, zum Beispiel Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere; Styrol und Acrylnitril (oder Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleimid auf Polybutadien; Styrol und Maleimid auf Polybutadien; Styrol und Alkylacrylate oder 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 Gemische davon mit den unter 6) aufgeführten Copolymeren, zum Beispiel die Copolymer-Gemische, die als ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

8. Halogen-enthaltende Polymere, wie Polychloropren, chlorierte Kautschuke, chloriertes oder sulfochloriertes Poethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrin-Homo- und Copolymere, insbesondere Polymere von Halogen-enthaltenden Vinylverbindungen, zum Beispiel Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, sowie Copolymere davon, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

9. Polymere, abgeleitet von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren und Derivaten davon, wie Polyacrylate und Polymethacrylate; Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile, schlagmodifiziert mit Butylacrylat.

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

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

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

13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen und jene Polyoxymethylene, die Comonomere enthalten, beispielsweise Ethylenoxid; Polyacetale, modifiziert mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und Gemische davon mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

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

16. Polyamide und Copolyamide, abgeleitet von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen, wie Polyamid 4, 6, 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, 11 und 12, aromatische Polyamide, ausgehend von m-Xyldiamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Isophthal- und/oder Terephthalsäure und mit oder ohne ein Elastomer als Modifizierungsmittel, zum Beispiel Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid. Blockcopolymere von den vorstehend erwähnten Polyamiden mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, beispielsweise mit Polyethylen glycol, Polypropylen glycol oder Polytetramethylenglycol. Sowie Polyamide oder Copolyamide, modifiziert mit EPDM oder ABS; und Polyamide, kondensiert während des Verarbeitens (RIM-Polyamidsysteme).

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

18. Polyester, abgeleitet von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen, zum Beispiel Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyetherester, abgeleitet von Hydroxyl-endständigen Polyethern; und auch Polyester, modifiziert mit Polycarbonaten oder MBS.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Vernetzte Polymere, abgeleitet von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits, wie Phenol/Formaldehydharze, Harnstoff/Formaldehydharze und Melamin/Formaldehydharze.

22. Trocknende und nicht trocknende Alkydharze.

23. Ungesättigte Polyesterharze, abgeleitet von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel, und auch Halogen-enthaltende Modifizierungen davon mit niedriger Entflammbarkeit.

24. Vernetzbare Acrylharze, abgeleitet von substituierten Acrylaten, zum Beispiel Epoxyacrylate, Urethanaacrylate oder Polyesteracrylate.

25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, vernetzt mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen.
26. Vernetzte Epoxidharze, abgeleitet von Polyepoxiden, z. B. von Bisglycidylethern oder cycloaliphatischen Diepoxiden.
27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, natürlicher Kautschuk, Gelatine und in einer Polymer-homologen Weise chemisch modifizierte Derivate davon, zum Beispiel Celluloseacetate, Cellulosepropionate und Cellulosebutyrate, oder die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophonium und dessen Derivate.
28. Gemische der vorstehend erwähnten Polymere (Polyblends), zum Beispiel PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6,6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP oder PA/PPO.
29. Wässrige Emulsionen von natürlichem oder synthetischem Kautschuk, beispielsweise natürlicher Kautschuk-Latex oder Latizes von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.
30. Natürliche und synthetische organische Substanzen, die reine monomere Verbindungen oder Gemische davon sind, zum Beispiel Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Öle und Wachse, oder Öle, Wachse und Fette, die auf synthetischen Estern basieren (beispielsweise Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate) und auch Gemische von synthetischen Estern mit Mineralölen in beliebigen gewünschten Gewichtsverhältnissen, die als Spinnmittel verwendet werden, und auch wässrige Emulsionen davon.

**[0053]** Additive können in kleinen Mengen zugegeben werden, beispielsweise UV-Absorptionsmittel oder Lichtstabilisatoren, beispielsweise aus den Reihen von Hydroxyphenylbenzotriazolen, Hydroxyphenylbenzophenonen, Oxalamiden und Hydroxyphenyl-s-triazinen. Besonders geeignet sind Lichtstabilisatoren aus der Gruppe von so genannten sterisch gehinderten Aminen (HALS), beispielsweise den 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazin- oder 2-Hydroxy-phenyl-2H-benzotriazoltypen. Beispiele für Lichtstabilisatoren des 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazin-typs, sind aus der Patentliteratur, beispielsweise US-A-4 619 956, EP-A-434 608, US-A-5 198 498, US-A-5 322 868, US-A-5 369 140, US-A-5 298 067, WO-94/18278, EP-A-704 437, GB-A-2 297 091 oder WO-96/28431, bekannt.

**[0054]** Die vorstehend definierten Polymerzusammensetzungen können zusätzliche Additive, auch beispielsweise Verdickungsmittel, Füllstoffe, beispielsweise Calciumcarbonat, Silikate, Glas- oder Glasfasermaterial, Talkum, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und pulverförmiges oder faserförmiges Material von anderen Naturprodukten, synthetische Fasern, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Fließhilfsmittel, Katalysatoren, optische Aufheller, Flammverzögerungsmittel, Antistatika und Treibmittel, umfassen.

**[0055]** Die Zusammensetzungen können für eine breite Vielzahl von technischen Anwendungen, beispielsweise Klebstoffe, Waschmittelzusätze, Waschmittel, Dispersanzien, Emulgatoren, Tenside, Antischaummittel, Klebrigmacher, Korrosionsinhibitoren, Viskositätsverbesserer, Gleitmittel, Fließverbesserer, Verdickungsmittel, Vernetzungsmittel, wie Additive für die Wasserbehandlung, elektronische Materialien, Anstrichstoffe und Lacke, Beschichtungen, Druckfarben, Photoentwickler, Superabsorptionsmittel, Kosmetika, Konservierungsmittel oder als Biozide oder Modifizierungsmittel und Hilfsstoffe für Asphalt, Textilien, Keramik und Holz verwendet werden.

**[0056]** Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung: (s: Sekunde(n); min: Minuten; h: Stunde(n); Temperaturen in Grad Celsius (°C); U/min: Umdrehungen pro Minute; l: Liter; Prozentsätze auf das Gewicht, Prozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung):

#### Beispiel 1

Herstellung einer wässrigen, nichtionischen Emulsion von 50 Gewichtsprozent Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat

**[0057]** 350 g Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionatpulver (= IRGANOX 1076) werden bei 55°C in einem 1-l-Glasreaktionsgefäß geschmolzen. 350 g einer wässrigen nichtionischen Tensidlösung werden in einem 1,5-l-Sulfierkolben durch Zusetzen von 28 g MOWIOL 8-88 (Hydrolysegrad: 87–89%) zu 322 g desionisiertem, kaltem Wasser unter Rühren hergestellt. Die Suspension wird dann auf bis zu 80–85°C für 1 Stunde erhitzt, um eine vollständige Auflösung zu sichern. Die klare, farblose Lösung wird dann auf 25°C gekühlt. Die geschmolzene Masse niedriger Viskosität wird zu der gekühlten Tensidlösung bei 53–55°C innerhalb 30 min dosiert und für 35–40 min, unter Verwendung eines Y-Strahl-Rührers (10000 bis 15000 U/min, 45 mm Durchmesser), Halten der Dispersion bei 25–30°C mit einem Wasserbad, dispergiert.

**[0058]** Eine lagerungsstabile, fein verteilte O/W-Emulsion von 50% IRGANOX 1076 wird erhalten, die die nachstehenden Eigenschaften hat:

- pH: 6,2–6,5
- Tröpfchengrößenverteilung (Laserlichtstreuungsanalyse mit Sympatecanalyser Helos): Mittelwert (50 x) = 1,2–1,4 µm und Prozentsatz der Tröpfchen > 5,0 µm unterhalb 1% (99 x < 5 µm)
- Dynamische Viskosität (bei 25°C, hängt von der Schergeschwindigkeit (viskoelastisch) ab): 875 mPa·s bei 139/s und 1270 mPa·s bei 58/s (Haake-Viskosimeter Typ VT50, rotierendes Element: MV DIN)
- Lagerungsstabilität bei 40°C: keine Phasentrennung, keine Kristallisation innerhalb 3 Monaten.

**[0059]** Keine Kristallisation wird nach Inokulation von Impfkristallen bei einer Lagerungstemperatur von bis zu 40°C beobachtet.

### Beispiel 2

**[0060]** 108 g IRGANOX 1076 werden bei 60°C in einem 1-l-Glasreaktionsgefäß geschmolzen. 432 g Ethylen-bis(oxyethylen)-bis[3-(5-tert-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)-propionat] (= IRGANOX 245) werden in Portionen zu der geschmolzenen Masse gegeben und bei 80–90°C darin gelöst. 660 g einer wässrigen nichtionischen Tensiddispersion werden in einem 1,5-l-Sulfierkolben durch Zusetzen und Auflösen von 60 g MOWIOL 8-88 zu 600 g desionisiertem Wasser, wie in Beispiel 1, hergestellt. Die Lösung wird in einem Wasserbad bei 85°C gehalten. Das geschmolzene Gemisch von mittlerer Viskosität (160 mPa·s) wird bei 90°C für 15–20 min zu der Tensidlösung gegeben und dann bei 85–87°C unter mittlerem Bewegen (Propellerrührer, 500–700 U/min) zur Gewinnung einer Tröpfchengröße von bis zu 30 µm emulgiert. Am Ende der Zugabe wird die Emulsion für weitere 30 min durch Rühren mit einem Y-Strahl-Rührer bei einer Geschwindigkeit, variierend von 5000 bis zu 15000 U/min, weiter emulgiert. Die Emulsion wird dann für 15 min unter normalem Rühren (Propellerrührer, 250 U/min) auf Raumtemperatur heruntergekühlt.

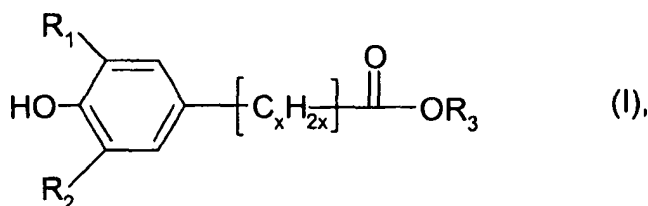
**[0061]** Eine lagerungsstabile, fein verteilte Emulsion wird erhalten, die die nachstehenden Eigenschaften aufweist:

- Mikroskopische und Laserbeugungsanalyse ergibt eine mittlere Tröpfchengröße von 1,1 µm und eine maximale Tröpfchengröße (99 x) von 3,1 µm.
- Die Fließeigenschaften der Emulsion sind Newton. Dynamische Viskosität: 585–600 mPa·s bei 25°C (Viskosimeter Typ HAAKE VT50, rotierendes Element MV DIN)
- Die Emulsion ist mindestens 1 Woche bei Raumtemperatur lagerungsstabil. Geeignete Nebenprodukte (< 0,2 Gewichtsprozent) können zur Steigerung der Lebensdauer, falls erwünscht, zugesetzt werden.
- Teilweise Umkristallisation aus IRGANOX 245 kann während der Lagerung bei  $T > 25^{\circ}\text{C}$ , insbesondere an der Grenzfläche flüssig/Luft, beobachtet werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion vom o/w-Typ umfassend

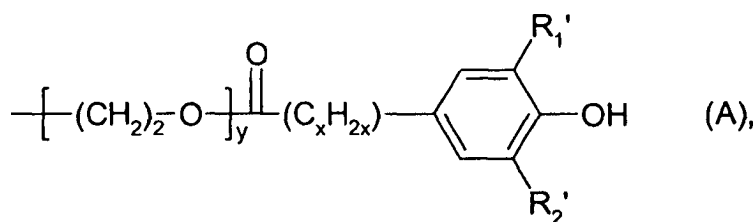
a) Eine Verbindung der Formel:



Worin einer von  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  unabhängig von dem anderen Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ alkyl und der andere  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ alkyl bedeutet;

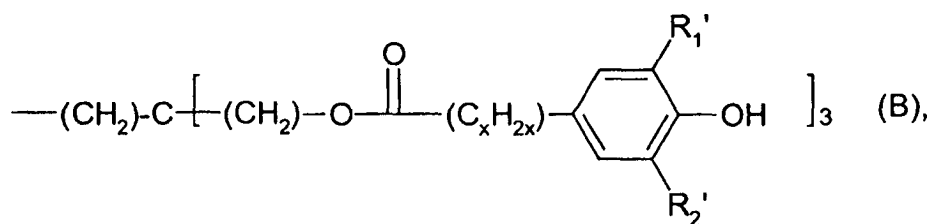
x null (direkte Bindung) oder eine Zahl von eins bis drei wiedergibt; und

$\text{R}_3$   $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$ alkyl; oder Gruppen der Teilformeln





Oder



bedeutet, worin

worin einer von  $\text{R}_1'$  and  $\text{R}_2'$  unabhängig von dem anderen Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkyl und der andere  $\text{C}_3\text{--C}_4$ alkyl bedeutet;

x null (direkte Bindung) oder eine Zahl von eins bis drei wiedergibt; und

y eine Zahl von zwei bis sechs bedeutet;

b) Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einem Hydrolysegrad von etwa 70,0–99,9%; und gegebenenfalls weitere Additive; und

c) Water,

welches **dadurch gekennzeichnet** ist, dass man eine geschmolzene Phase der Verbindung (I) in einer wässrigen Phase dispergiert, worin Polvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einem Hydrolysegrad von etwa 70,0–99,9%; und gegebenenfalls weitere Additive vorliegen.

2. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion nach Anspruch 1 umfassend

a) 1,0–80,0% (auf das Gewicht) einer Verbindung der Formel (I);

b) 0,1–10,0% Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einem Hydrolysegrad von etwa 70,0–99,9%; und gegebenenfalls weitere Additive; und

c) Wasser als den Rest um 100,0 Gewichtsprozent zu erzeugen.

3. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion nach Anspruch 1 umfassend

a) Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat;

b) Polvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einem Hydrolysegrad 79,0–94,0%; und gegebenenfalls weitere Additive; und

c) Wasser als den Rest um 100,0 Gewichtsprozent zu erzeugen.

4. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion nach Anspruch 1 umfassend

a) 10,0–60,0% (auf das Gewicht) Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat;

b) 0,1–60,0 Polvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einem Hydrolysegrad 79,0–94,0%; und gegebenenfalls weitere Additive; und

c) Wasser als den Rest um 100,0 Gewichtsprozent zu erzeugen.

5. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion nach Anspruch 1 umfassend

a) 40,0–50,0% (auf das Gewicht) Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate;

b) 1,0–5,0 Polvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von etwa 500–2500 und einem Hydrolysegrad 79,0–94,0%; und gegebenenfalls weitere Additive; und

c) Wasser als den Rest um 100,0 Gewichtsprozent zu erzeugen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen