

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. Februar 2006 (09.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/013071 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 5/00**,
5/315

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008271

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juli 2005 (29.07.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004036965.8 30. Juli 2004 (30.07.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHAMBONY, Si-**
mon [DE/DE]; Tannenstrasse 1, 67067 Ludwigshafen
(DE). **TRAUTH, Hubert** [DE/DE]; Milanstr. 6, 67373
Dudenhofen (DE). **GLASER, Alban** [DE/DE]; B 4,3,
68159 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER . KINZEBACH**; Reitstötter,
Kinzebach & Partner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059 Lud-
wigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: STABILISER COMPOSITION MADE FROM LIQUID AND SOLID UV-ABSORBERS

(54) Bezeichnung: STABILISATORZUSAMMENSETZUNG AUS FLÜSSIGEN UND FESTEN UV-ABSORBERN

(57) Abstract: The invention relates to a stabiliser composition (S) made from (i) at least one UV-absorber, solid under standard conditions, from the group of diphenylcyanacrylates with a molecular weight of at least 500 g/mol and (ii) at least one UV-absorber, liquid at 50 °C and standard pressure. The invention further relates to a polymer composition, containing such a stabiliser composition (S) and a method for production of polyisocyanate polyaddition products by reaction of polyisocyanates with compounds reactive to isocyanates, whereby the reaction is carried out in the presence of said stabiliser composition (S).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Stabilisatorzusammensetzung (S), bestehend aus (i) wenigstens einem, unter Standardbedingungen festen UV-Absorber aus der Gruppe der Diphenylcyanacrylate mit einem Molekulargewicht von wenigstens 500 g/mol und (ii) wenigstens einem, bei 50 °C und Standarddruck flüssigen UV-Absorber. Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem eine Polymerzusammensetzung, enthaltend eine solche Stabilisatorzusammensetzung (S) sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer solchen Stabilisatorzusammensetzung (S) erfolgt.

WO 2006/013071 A1

Stabilisatorzusammensetzung aus flüssigen und festen UV-Absorbern

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Stabilisatorzusammensetzung, die aus mindestens einem, unter Standardbedingungen festen UV-Absorber aus der Gruppe der Diphenylcyanacrylate mit einem Molekulargewicht von wenigstens 500 g/mol und mindestens einem, bei 50 °C und Standarddruck flüssigen UV-Absorber besteht und deren Verwendung zur Stabilisierung von Polymerzusammensetzungen. Außerdem betrifft
- 10 die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven mehrwertigen Verbindungen, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer solchen Stabilisatorzusammensetzung erfolgt.
- 15 Die mechanischen, chemischen und/oder ästhetischen Eigenschaften von unbelebtem organischem Material, insbesondere Kunststoffen, werden bekanntermaßen durch die Einwirkung von Licht, insbesondere dem in Tageslicht enthaltenen Anteil an ultravioletter Strahlung (UV) verschlechtert. Damit der UV-Anteil des Sonnenlichts nicht zu einer Versprödung, Verblassung der Farbe oder Vergilbung führt, können Kunststoffe mit
- 20 mindestens einem UV-Absorber stabilisiert. Als geeignete UV-Absorber sind eine große Anzahl verschiedener fester und flüssiger Verbindungen bekannt, beispielsweise aus der Gruppe der Benzotriazole, Diphenylcyanacrylate, Zimtsäureester, Hydroxybenzophenone oder Hydroxyphenyltriazine.
- 25 Es ist bekannt, feste UV-Absorber, z. B. 2-Cyanacrylsäureester mit hohem Molekulargewicht zur Stabilisierung organischer Materialien, wie Kunststoffe, einzusetzen. Es hat sich gezeigt, dass das Einarbeiten und die homogene Verteilung fester UV-Absorber in Kunststoffformmassen bisweilen schwierig ist. Flüssige UV-Absorber weisen diese Nachteile in der Regel nicht auf.
- 30 Allerdings weisen flüssige UV-Absorber den anwendungstechnischen Nachteil einer relativ hohen Flüchtigkeit auf. Da sie außerdem mit vielen Kunststoffen nur bedingt verträglich sind, neigen sie insbesondere unter Wärmeeinwirkung zur Migration und zeigen Ausschwitzeffekte. Dies führt zu einem Verlust an Stabilisierung und einer ungewollten Freisetzung des UV-Absorbers. Die aus dem Kunststoff austretenden Substanzen schlagen sich beispielsweise als nebliger Belag auf der Innenseite von Windschutzscheiben nieder. Dieser Effekt wird als "Fogging" bezeichnet. Der Niederschlag beeinträchtigt die Durchsicht, insbesondere bei direkter Sonneneinstrahlung oder
- 35

nachts durch Blendwirkung von Scheinwerfern entgegenkommender Fahrzeuge. Es besteht daher Bedarf an UV-Stabilisatorzusammensetzungen, welche die zuvor genannten Nachteile vermeiden.

- 5 Die WO 96/15102 beschreibt hochmolekulare 2-Cyanacrylsäureester, die sich u. a. zur Stabilisierung von Kunststoffen eignen. Ganz allgemein, ohne Beleg durch ein Ausführungsbeispiel, wird auch eine mögliche Kombination der hochmolekularen 2-Cyanacrylsäureester mit weiteren Lichtstabilisatoren wie Derivate der α -Cyanozimtsäure, 2-Hydroxybenzophenonen und 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazolen erwähnt.

10

- Die US 6,297,300 beschreibt Carbonatpolymere, die als Lichtstabilisatorzusammensetzung mindestens zwei, aus verschiedenen Gruppen ausgewählte UV-Lichtstabilisatoren mit einem Molekulargewicht von jeweils wenigstens 400 g/mol enthalten. Geeignete Gruppen sind Cyanacrylate, Hydroxyphenylbenzotriazole und Hydroxyphenyltriazine. Als geeignetes hochmolekulares Cyanacrylat wird 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan genannt.

15

- Die WO 01/57125 beschreibt ein mit Benzotriazolen stabilisiertes Kerzenwachs. Zusätzlich können weitere UV-Stabilisatoren wie s-Triazine, Benzoate, α -Cyanacrylate, Benzophenone, Malonate, Oxanilide und Salicylate eingesetzt werden.

20

- Die US 5,821,292 beschreibt die Verwendung von 3-Arylacrylsäureestern als Lichtstabilisatoren. Diese können in Kombination mit weiteren Lichtstabilisatoren wie 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzotriazolen, 2-Hydroxybenzophenonen, Arylestern von Hydroxybenzoesäuren, Derivaten der α -Cyanozimtsäure, Benzimidazolcarboxaniliden, Nickelverbindungen und Oxaniliden eingesetzt werden. Sie finden unter anderem Verwendung zur Stabilisierung von Polyurethanen.

25

- Die EP 1 323 743 beschreibt eine Harzzusammensetzung, die ein Gemisch von UV-Absorbern enthält, das ein Cyanacrylat und ein Benzotriazol umfasst.

30

- Die EP 0 992 533 beschreibt Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, die einen kovalent gebundenen Farbstoff und mindestens einen UV-Absorber, ausgewählt aus der Gruppe der Benzotriazole, Zimtsäureester, Diphenylcyanacrylate und Benzophenone, mindestens ein Antioxidans und mindestens einen Radikalfänger, enthalten. Ein bevorzugter UV-Absorber ist u. a. 2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat.

35

Die DE 100 58 290 beschreibt die Verwendung von unter Cyanacrylaten, Diphenylbutadienen, Benzophenonen und Zimtsäureestern ausgewählten Lichtstabilisatoren zum

Stabilisieren von Polyolefinen. Ausführungsbeispiele für eine Kombination von mehreren Lichtstabilisatoren fehlen.

Die US 4,935,275 offenbart eine Stabilisatorzusammensetzung zur Stabilisierung von Polyurethanen, wobei die Stabilisatorzusammensetzung ein ternäres System aus einem sterisch gehinderten Amin, einem 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-C₂-C₈-alkylester wie 2-Ethylhexyl-2-cyan-3,3-diphenylacrylat und einem sterisch gehinderten Phenol ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine neue Stabilisatorzusammensetzung mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Die Zusammensetzung soll insbesondere eine hohe Schutzwirkung gegen die schädigende Einwirkung von Licht aufweisen und in einer Form vorliegen, die leicht in das zu stabilisierende Material eingearbeitet und homogen verteilt werden kann. Dabei sollen die speziell zuvor genannten Nachteile, insbesondere das Fogging aus dem Kunststoff, vermieden werden. Die Stabilisatorzusammensetzung soll besonders wirksam zur Stabilisierung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und Polyvinylchlorid geeignet sein.

Die Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch eine Stabilisatorzusammensetzung (S), bestehend aus:

- (i) wenigstens einem, unter Standardbedingungen festen UV-Absorber aus der Gruppe der Diphenylcyanacrylate mit einem Molekulargewicht von wenigstens 500 g/mol und
- (ii) wenigstens einem, bei 50 °C und Standarddruck flüssigen UV-Absorber.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Stabilisatorzusammensetzung (S) wie zuvor definiert und deren Verwendung in einer Polymerzusammensetzung, die wenigstens ein Polymer enthält, das vorzugsweise ausgewählt ist unter Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylacetalen, Polystyrol, Copolymeren des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten, halogenhaltigen Polymeren, Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und Mischungen davon.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen, wobei die Umsetzung in Gegenwart der Stabilisatorzusammensetzung (S), wie zuvor definiert, erfolgt.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter dem Begriff "Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt" oligomere und polymere Verbindungen, die bei der Umsetzung von zwei- oder mehrwertigen Isocyanaten mit Verbindungen erhalten werden, die mindestens zwei gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe aufweisen. Die erhaltenen
- 5 oligomeren und polymeren Verbindungen können somit je nach eingesetzten Ausgangsmaterialien und Reaktionsführung, Polyurethan- und gegebenenfalls Polyisocyanuratstrukturen, Polyharnstoffstrukturen, Polyallophanatstrukturen und Polybiuretstrukturen enthalten.
- 10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter dem Begriff "Standardbedingungen" eine Standardtemperatur von 25 °C = 298,15 K und einen Standarddruck von 101325 Pa.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter dem Begriff "flüssig" rheologische Eigenschaften, die von dünnflüssig über pastös/salbenartig bis hin zu gelförmig reichen. "Gelförmige Konsistenz" zeigen Verbindungen oder Zusammensetzungen, die eine höhere Viskosität als eine Flüssigkeit aufweisen und die selbsttragend sind, d.h. die eine ihnen verliehene Form ohne formstabilisierende Umhüllung behalten. Im Gegensatz zu festen Verbindungen oder Zusammensetzungen lassen sich gel-
- 15 förmige Verbindungen oder Zusammensetzungen jedoch unter Anwendung von Scherkräften deformieren. Synonym für den Begriff "flüssig" kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch der Begriff "fließfähig" verwendet werden.
- 20

- Für den Zweck der Erläuterung der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck "Alkyl" geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl und besonders bevorzugt C₁-C₁₂-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl,
- 25 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl, Decyl,
- 30 n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und n-Eicosyl.
- 35

Der Ausdruck Alkyl umfasst auch Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen, die ausgewählt sind unter -O-, -S-, -NR¹⁰- (worin R¹⁰

für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht) , -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, d.h. die Termini der Alkylgruppe werden durch Kohlenstoffatome gebildet.

Die vorstehenden Ausführungen gelten auch für alle Alkylteile in Alkoxy, Alkoxy-carbo-
5 nyl, Cycloalkoxy-carbonyl, Alkylamino und Dialkylamino.

Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen, die in Abhängigkeit von der Kettenlänge eine oder mehrere Doppelbindungen tragen können. Bevorzugt sind C₂-C₂₀-, besonders bevorzugt C₂-C₁₀-
10 Alkenylgruppen, wie Vinyl, Allyl oder Methallyl. Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst auch substituierte Alkenylgruppen, welche z. B. 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten tragen können. Geeignete Substituenten sind z. B. Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Cyano, Halogen, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₂₀-alkyl)amino.

15 Der Ausdruck "Cycloalkyl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte ein- oder mehrkernige Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C₃-C₁₀-Cycloalkylgruppen wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Hydrindanyl, Dekalanyl, Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl, Bicyclo[2.2.1]hept-7-yl,
20 Bicyclo[2.2.2]oct-1-yl, Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl, Bicyclo[3.3.0]octyl und Bicyclo[4.4.0]decyl. Die Cycloalkylgruppen können im Falle einer Substitution einen oder mehrere, beispielsweise eine, zwei, drei, vier oder fünf unter C₁-C₂₀-Alkyl und C₁-C₆-Alkoxy ausgewählte Substituenten tragen.

25 Der Ausdruck "Cycloalkenyl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte ein- oder mehrkernige Cycloalkenylgruppen, vorzugsweise C₃-C₁₀-Cycloalkenylgruppen wie Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cycloheptenyl, Cyclooctenyl, Cyclononenyl, Cyclodecenyl, Indenyl oder Tetralinyl. Die Cycloalkenylgruppen können eine oder mehrere, beispielsweise 1, 2, 3
30 oder 4 Doppelbindungen enthalten. Die Cycloalkenylgruppen können im Falle einer Substitution einen oder mehrere, beispielsweise eine, zwei, drei, vier oder fünf unter C₁-C₂₀-Alkyl und C₁-C₆-Alkoxy ausgewählte Substituenten tragen.

Der Ausdruck "Aryl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein- oder mehr-
35 kernige aromatische Kohlenwasserstoffreste, beispielsweise ein-, zwei oder dreikernige aromatische Kohlenwasserstoffreste, die unsubstituiert oder substituiert sein können. Im Falle einer Substitution kann die Arylgruppe im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten tragen, die unter C₁-C₂₀-Alkyl und C₁-C₆-Alkoxy ausgewählt sind. Der Ausdruck "Aryl" steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xylyl, Mesi-

tyl, Duryl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Naphthyl, besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl.

Aryl, das unsubstituiert ist oder einen oder mehrere Reste trägt, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₂₀-Alkyl und C₁-C₆-Alkoxy, steht beispielsweise für

5 2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und

10 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-sec-butylphenyl, 2,4,6-Tri-sec-butylphenyl, 2-, 3- und 4-tert-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tert-butylphenyl und

15 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl.

20

Der Ausdruck "Heterocycloalkyl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht-aromatische, ungesättigte oder vollständig gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 5 bis 8 Ringatomen, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1, 2 oder 3 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff,

25 Stickstoff, Schwefel und einer Gruppe -NR¹⁰- (worin R¹⁰ die zuvor genannten Bedeutungen aufweist) ersetzt sind und das unsubstituiert ist oder mit einer oder mehreren, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 C₁-C₂₀-Alkyl und C₁-C₆-Alkoxy substituiert ist. Beispielhaft für solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl-, Tetrahydrothiophenyl,

30 Dihydrothienyl, Tetrahydrofuranyl, Dihydrofuranyl, Tetrahydropyranyl, Isoxazolinyl, Oxazolinyl und Dioxanyl genannt.

Der Ausdruck "Heteroaryl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder substituierte, heteroaromatische, ein- oder mehrkernige Gruppen mit im Allgemeinen 5 bis 14 Ringatomen, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1, 2 oder 3 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und einer Gruppe -NR¹⁰- (worin R¹⁰ die zuvor genannten Bedeutungen aufweist) ersetzt sind und das unsubstituiert ist oder mit einer oder mehreren,

40 beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 C₁-C₂₀-Alkyl und C₁-C₆-Alkoxy substituiert ist. Bei-

spielhaft für solche Heteroarylgruppen seien die Gruppen Furyl, Thienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Benzofuranyl, Benzothiophenyl, Pyridyl, Chinoliny, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyrrol, Imidazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Purinyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl und Carbazolyl, wobei diese heterocycloaromatischen Gruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3 Substituenten, tragen können, genannt. Die Substituenten sind ausgewählt unter C₁-C₆-Alkyl und C₁-C₆-Alkoxy.

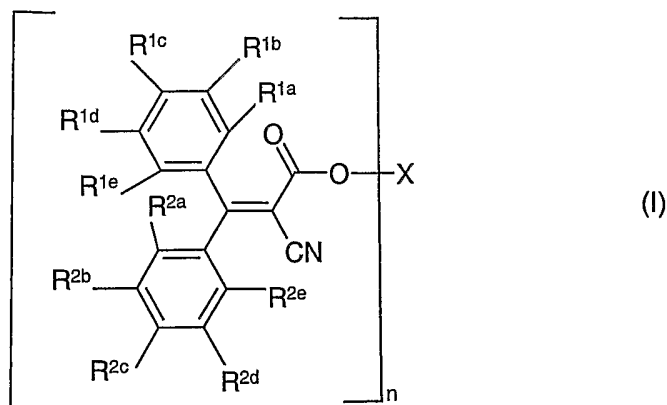
Der Ausdruck "Acyl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung Alkanoyl-, Heteroaryl- und Aroylgruppen mit im Allgemeinen 1 bis 11, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Pentanoyl-, Hexanoyl-, Heptanoyl-, 2-Ethylhexanoyl-, 2-Propylheptanoyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Gruppe.

Der Begriff "Halogen" umfasst Fluor, Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Chlor und Brom.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorzusammensetzung (S) liegt vorzugsweise unter Standardbedingungen als viskose Flüssigkeit vor und kann daher leicht in das zu stabilisierende Material eingearbeitet und homogen verteilt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei der erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzung (S) um eine bei Standardbedingungen viskose Flüssigkeit, die eine kinematische Viskosität im Bereich von $10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bis etwa $200\,000 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, insbesondere $10 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ bis $150\,000 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, ganz besonders bevorzugt $1\,000 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ bis $120\,000 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, wie beispielsweise $50\,000$ bis $110\,000 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, bestimmt mit einem Kapillarviskosimeter nach DIN 51562-1 bei 20 °C, aufweist. Bei der erfindungsgemäßen, unter Standardbedingungen flüssigen Stabilisatorzusammensetzung (S) kann es sich um eine Lösung oder Dispersion handeln. Bevorzugt sind Lösungen.

Als Komponente i) eignen sich prinzipiell alle Diphenylcyanacrylate mit einem Molekulargewicht von wenigstens 500 g/mol. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Komponente i) nur solche Verbindungen, die ein Molekulargewicht von wenigstens 650 g/mol, insbesondere wenigstens 800 g/mol und ganz besonders bevorzugt wenigstens 1000 g/mol aufweisen.

Bevorzugte UV-Absorber, die als Komponente i) der erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzung (S) geeignet sind, weisen die allgemeine Formel (I) auf:



worin

5 R^{1a} , R^{1b} , R^{1c} , R^{1d} , R^{1e} , R^{2a} , R^{2b} , R^{2c} , R^{2d} und R^{2e} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Acyl, Acyloxy, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyl, Cycloalkoxycarbonyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl oder Heterocycloalkyl stehen;

10 n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 steht; und

15 X für einen n -wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 3-20 Kohlenstoffatomen steht, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch durch 1 bis 2 und ein aliphatischer Rest durch 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann

Wenn wenigstens einer der Reste R^{1a} , R^{1b} , R^{1c} , R^{1d} , R^{1e} , R^{2a} , R^{2b} , R^{2c} , R^{2d} und R^{2e} für Alkyl steht, so handelt es sich vorzugsweise um C_1 - C_{20} -Alkyl. Alkenyl steht vorzugsweise für C_2 - C_{10} -Alkenyl. Halogen steht vorzugsweise für Chlor oder Brom. Monoalkylamino steht vorzugsweise für Mono(C_1 - C_4 -alkyl)amino. Dialkylamino steht vorzugsweise für Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino. Acyl steht vorzugsweise für C_1 - C_8 -Acyl. Acyloxy steht vorzugsweise für C_1 - C_8 -Acyloxy. Alkoxy steht vorzugsweise für C_1 - C_{18} -Alkoxy. Alkoxycarbonyl steht vorzugsweise für C_1 - C_{12} -Alkoxycarbonyl. Cycloalkyl steht vorzugsweise für C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, das unsubstituiert ist oder ein, zwei, drei, vier oder fünf unter C_1 - C_{10} -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy ausgewählte Substituenten trägt. Cycloalkoxycarbonyl steht vorzugsweise für C_3 - C_6 -Cycloalkoxycarbonyl, das unsubstituiert ist oder ein, zwei, drei, vier oder fünf unter C_1 - C_{10} -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy ausgewählte Substituenten trägt. Cycloalkenyl steht vorzugsweise für C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, das unsubstituiert ist oder ein, zwei, drei, vier oder fünf unter C_1 - C_{10} -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy ausgewählte Substituenten trägt. Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl, das unsubstitu-

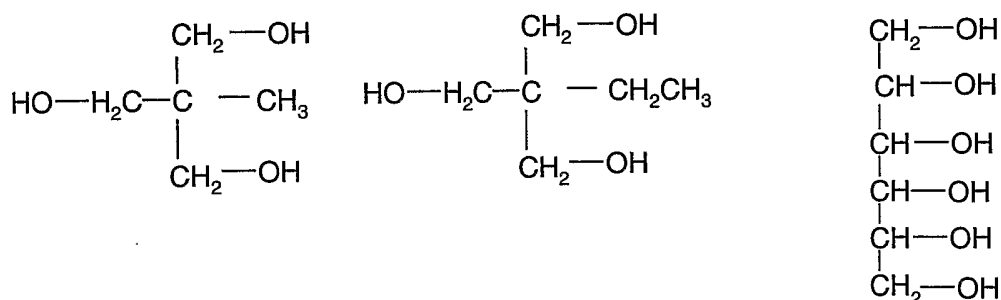
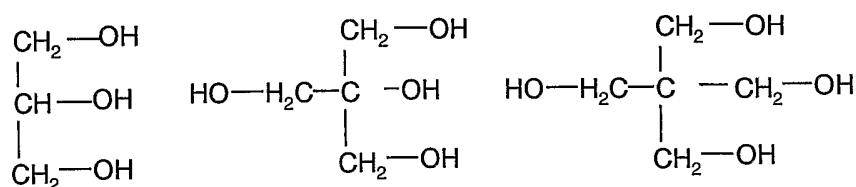
iert ist oder ein, zwei, drei, vier oder fünf unter C₁-C₁₀-Alkyl und C₁-C₆-Alkoxy ausgewählte Substituenten trägt.

Ganz besonders bevorzugt sind solche Diphenylcyanacrylate (I), worin R^{1a}, R^{1b}, R^{1c},
 5 R^{1d}, R^{1e}, R^{2a}, R^{2b}, R^{2c}, R^{2d} und R^{2e} jeweils für Wasserstoff stehen.

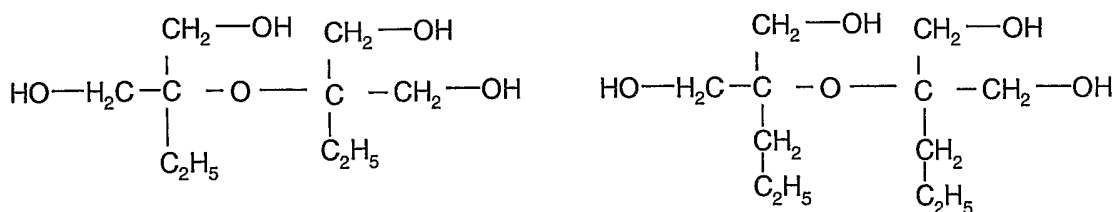
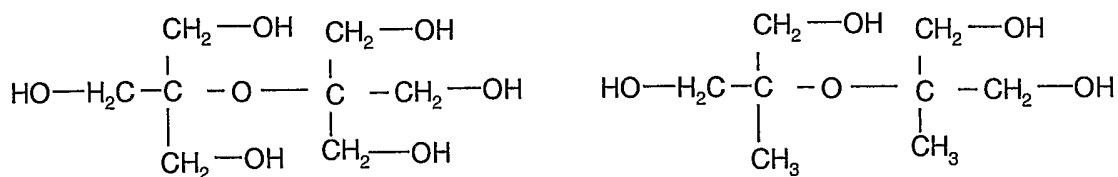
In Formel (I) steht X für einen n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest. Dabei leitet sich X von den entsprechenden n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen durch Entfernen der OH-Gruppierung ab. Diese Alkohole können
 10 linear oder verzweigt sein, und ihre Kohlenstoffketten können durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Iminogruppen oder C₁-C₄-Alkyliminogruppen unterbrochen sein.

Die Gruppierung X leitet sich vorzugsweise von folgenden bekannten Polyolen ab:

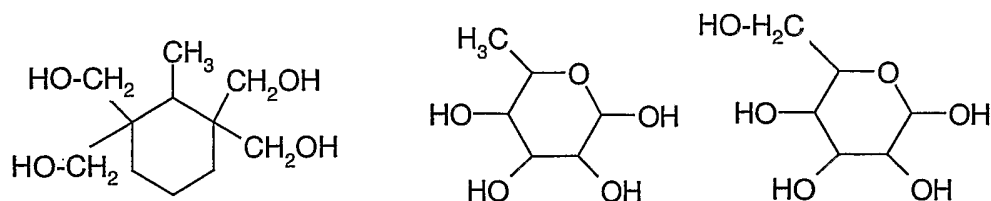
15



20



10



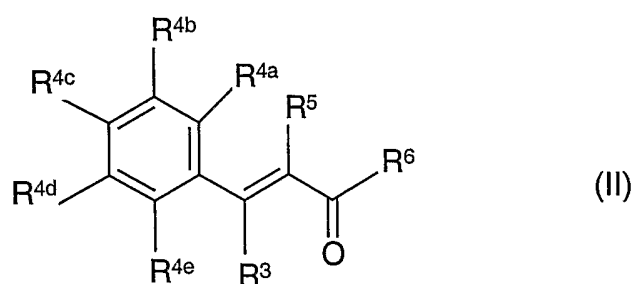
Derartige Diphenylcyanacrylate sind beispielsweise aus WO 96/15102 und DE 44 40 055 bekannt, auf deren Offenbarung hiermit im vollen Umfang Bezug genommen wird. Diphenylcyanacrylate der Formel (I), in denen R^{1a} , R^{1b} , R^{1c} , R^{1d} , R^{1e} , R^{2a} , R^{2b} , R^{2c} , R^{2d} und R^{2e} eine andere Bedeutung aufweisen, können nach entsprechenden Verfahren hergestellt werden.

Ein besonders bevorzugtes Diphenylcyanacrylat ist 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan (CAS-Nr. [178671-58-4], das im Handel beispielsweise als Uvinul® 3030 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist.

Als Komponente ii) sind prinzipiell alle UV-Absorber geeignet, die bei 50 °C unter Standarddruck flüssig sind. Vorzugsweise ist die Komponente ii) ausgewählt aus der Gruppe der Benzotriazole, Diphenylcyanacrylate, Zimtsäureester, Hydroxybenzophenone, Hydroxyphenyltriazine und Gemischen davon. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Komponente ii) nur solche UV-Absorber, die bei Standardbedingungen flüssig sind.

20

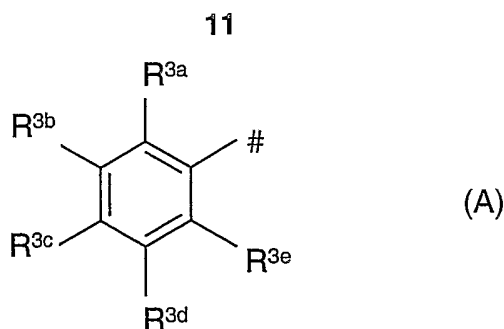
In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Komponente ii) UV-Absorber der allgemeinen Formel (II)



25

worin

R^3 für Wasserstoff oder für eine Gruppe A



steht,

worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Acrylgerüst ist und

5

R^{3a} , R^{3b} , R^{3c} , R^{3d} und R^{3e} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Acyl, Acyloxy, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyl, Cycloalkoxycarbonyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl oder Heterocycloalkyl stehen;

10

R^{4a} , R^{4b} , R^{4c} , R^{4d} und R^{4e} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Acyl, Acyloxy, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyl, Cycloalkoxycarbonyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl oder Heterocycloalkyl stehen;

15

R^5 für Wasserstoff oder Cyano steht;

R^6 für OR^7 oder NR^8R^9 steht,

20

worin

R^7 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, Heterocycloalkyl oder $(CH_2CH_2-O)_o-R''$ steht;

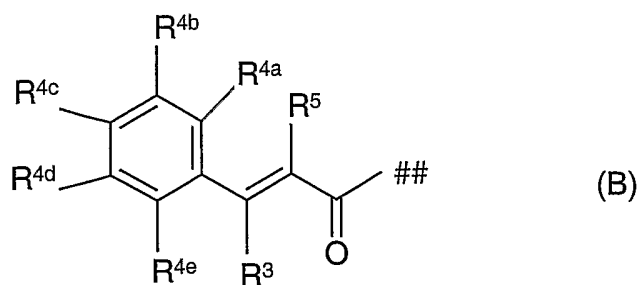
25

R^8 , R^9 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, Heterocycloalkyl oder $(CH_2CH_2-O)_o-R''$ stehen,

worin

30

R'' für H, Alkyl oder eine Gruppe B



steht ,

worin

5 ## das terminale Sauerstoffatom der Polyetherkette kennzeichnet;

R^3 , R^{4a} , R^{4b} , R^{4c} , R^{4d} , R^{4e} und R^5 die zuvor genannten Bedeutung aufweisen; und

10 o für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht.

Wenn wenigstens einer der Reste R^{3a} , R^{3b} , R^{3c} , R^{3d} , R^{3e} , R^{4a} , R^{4b} , R^{4c} , R^{4d} und R^{4e} für Alkyl steht, so handelt es sich vorzugsweise um C_1 - C_{20} -Alkyl. Alkenyl steht vorzugsweise für C_2 - C_{10} -Alkenyl. Halogen steht vorzugsweise für Chlor oder Brom. Monoalkylamino steht vorzugsweise für Mono(C_1 - C_4 -alkyl)amino. Dialkylamino steht vorzugsweise für Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino. Acyl steht vorzugsweise für C_1 - C_8 -Acyl. Acyloxy steht vorzugsweise für C_1 - C_8 -Acyloxy. Alkoxy steht vorzugsweise für C_1 - C_{18} -Alkoxy. Alkoxy-carbonyl steht vorzugsweise für C_1 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl. Cycloalkyl steht vorzugsweise für C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, das unsubstituiert ist oder ein, zwei, drei, vier oder fünf unter C_1 - C_{10} -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy ausgewählte Substituenten trägt. Cycloalkoxy-carbonyl steht vorzugsweise für C_3 - C_6 -Cycloalkoxy-carbonyl, das unsubstituiert ist oder ein, zwei, drei, vier oder fünf unter C_1 - C_{10} -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy ausgewählte Substituenten trägt. Cycloalkenyl steht vorzugsweise für C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, das unsubstituiert ist oder ein, zwei, drei, vier oder fünf unter C_1 - C_{10} -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy ausgewählte Substituenten trägt. Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl, das unsubstituiert ist oder ein, zwei, drei, vier oder fünf unter C_1 - C_{10} -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy ausgewählte Substituenten trägt.

Des Weiteren, wenn R^7 oder wenigstens einer der Reste R^8 oder R^9 für Alkyl steht, so handelt es sich vorzugsweise um C_1 - C_{20} -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen, die ausgewählt sind unter -O-, -S-, -NR¹⁰- (worin R^{10} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht) , -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann. Alkenyl steht vorzugsweise für C_2 - C_{10} -Alkenyl. Cycloalkyl steht vorzugsweise für C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, das unsubstituiert ist oder ein, zwei, drei, vier oder fünf unter C_1 - C_{10} -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy ausgewählte Substituenten trägt. Cycloalkenyl steht

vorzugsweise für C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, das unsubstituiert ist oder ein, zwei, drei, vier oder fünf unter C₁-C₁₀-Alkyl und C₁-C₆-Alkoxy ausgewählte Substituenten trägt. Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl, das unsubstituiert ist oder ein, zwei, drei, vier oder fünf unter C₁-C₁₀-Alkyl und C₁-C₆-Alkoxy ausgewählte Substituenten trägt.

5

Vorzugsweise steht R³ für einen Rest der Formel A, worin bis zu drei, besonders bevorzugt einer der Reste R^{3a}, R^{3b}, R^{3c}, R^{3d} und R^{3e} für C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder Di(C₁-C₄-alkylamino) stehen und die übrigen dieser Reste für Wasserstoff stehen. Insbesondere steht R^{3c} für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Di(C₁-C₄-alkyl)amino, speziell

10 Methyl, Ethyl, Methoxy oder Dimethylamino und die übrigen dieser Reste für Wasserstoff. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stehen R^{3a}, R^{3b}, R^{3c}, R^{3d} und R^{3e} jeweils für Wasserstoff.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen II, worin R³ für Wasserstoff steht.

15

In Formel II stehen bevorzugt bis zu drei, besonders bevorzugt einer der Reste R^{4a}, R^{4b}, R^{4c}, R^{4d} und R^{4e} für C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder Di(C₁-C₄-alkylamino) und die übrigen dieser Reste stehen für Wasserstoff. Insbesondere steht R^{4c} für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Di(C₁-C₄-alkyl)amino, speziell Methyl, Ethyl, Methoxy oder Dimethyl-

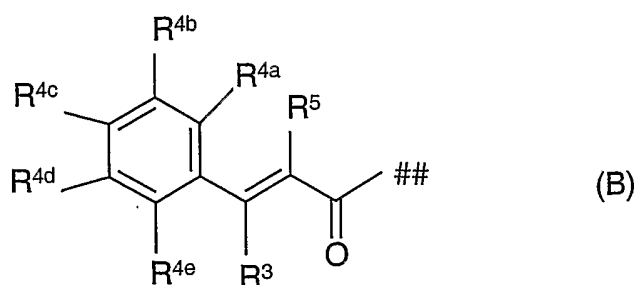
20 amino und die übrigen dieser Reste stehen für Wasserstoff. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stehen R^{4a}, R^{4b}, R^{4c}, R^{4d} und R^{4e} jeweils für Wasserstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht R⁵ für Cyano.

25 Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen II, worin R⁵ für Wasserstoff steht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht R⁶ für OR⁷ oder für NR⁸R⁹, worin R⁷ beziehungsweise R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander vorzugsweise für C₄-C₁₈-Alkyl, insbesondere C₄-C₁₂-Alkyl steht, dessen Kohlenstoffkette durch ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs oder sieben nicht benachbarte Sauerstoffatome, Iminogruppen oder C₁-C₄-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann. Besonders bevorzugt sind verzweigte C₄-C₁₈-Alkylgruppen sowie Ketten, die durch die allgemeine Formel (CH₂CH₂-O)_n-R" beschrieben werden, worin R" für Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise C₁-C₁₈-Alkyl oder einen Rest der Formel B,

35



steht, worin ## das terminale Sauerstoffatom der Polyetherkette kennzeichnet, R^3 , R^{4a} , R^{4b} , R^{4c} , R^{4d} , R^{4e} und R^5 die zuvor genannten und insbesondere die bevorzugten Bedeutungen aufweisen und o für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 steht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht R^7 für C_3 - C_8 -Cycloalkyl, das gegebenenfalls ein oder zwei unter C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy ausgewählte Substituenten trägt.

10

Derartige Diphenylcyanacrylsäureester oder -amide beziehungsweise Phenylacrylsäureester oder -amide sind beispielsweise aus der US 5,821,292, DE 10058290, EP 1323743 und US 4,935,275 bekannt oder können in Anlehnung an die darin beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

15

Als Phenylacrylsäureester der allgemeinen Formel II sind

2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester (Verbindung II, worin R^{4a} , R^{4b} , R^{4c} , R^{4d} und R^{4e} jeweils für Wasserstoff, R^3 für Phenyl, R^5 für Cyano und R^6 für 2-Ethylhexyloxy stehen und p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester (Verbindung II, worin R^{4a} , R^{4b} , R^{4d} und R^{4e} jeweils für Wasserstoff, R^{4c} für Methoxy, R^3 für Wasserstoff, R^5 für Wasserstoff und R^6 für 2-Ethylhexyloxy stehen) ganz besonders bevorzugt. Ebenfalls bevorzugt ist p-Methoxyzimtsäureisoamylester (Verbindung II, worin R^{4a} , R^{4b} , R^{4d} und R^{4e} jeweils für Wasserstoff, R^{4c} für Methoxy, R^3 für Wasserstoff, R^5 für Wasserstoff und R^6 für Isoamyl stehen)

25

2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester ist beispielsweise im Handel als Uvinul® 3039 der BASF AG erhältlich. p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester ist beispielsweise im Handel als Uvinul® 3088 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich. p-Methoxyzimtsäureisoamylester ist beispielsweise als Neo Heliopan® E1000 von Symrise erhältlich.

30

Die erfindungsgemäße Stabilisatorzusammensetzung (S) kann als Komponente ii) auch Benzotriazole umfassen. Ein geeignetes Benzotriazol ist beispielsweise 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, das im Handel als Tinuvin® 571 der Ciba Specialty Chemicals, Inc. erhältlich ist.

35

Die erfindungsgemäße Stabilisatorzusammensetzung (S) kann als Komponente ii) auch 2-Hydroxybenzophenone umfassen. Ein geeignetes 2-Hydroxybenzophenon ist beispielsweise 2-Hydroxy-4-octoxybenzophenon, das im Handel als Uvinul® 3008 der
5 Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist.

Zur Herstellung der Stabilisatorzusammensetzung (S) bringt man die feste Komponente i) in innigen Kontakt mit der flüssigen Komponente ii), beispielsweise durch Mischen. Geeignete Mischvorrichtungen zur Herstellung von Gemischen aus flüssigen/festen
10 Edukten bzw. unter Standardbedingungen festen Edukten sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählen beispielsweise Mischvorrichtungen auf Basis von statischen oder dynamischen Mischern, wie Rührkessel, Dispergiermaschinen, Ultraschall- oder Hochdruckhomogenisatoren. Hierzu kann man beispielsweise eine der Komponenten i) oder ii) teilweise vorlegen und die übrige(n) Komponente(n) nach üblichen Verfahren
15 zugegeben. Vorzugsweise wird die flüssige Komponente ii) zumindest teilweise vorgelegt. Die Zugabe der festen Komponente i) kann dann beispielsweise kontinuierlich oder portionsweise erfolgen.

Das in Kontakt bringen kann beispielsweise bei Umgebungstemperatur oder unter Zufuhr von Wärme erfolgen. Beispielsweise kann man die Komponenten i) und ii) gemeinsam erwärmen und danach abkühlen lassen oder man erwärmt die Komponente ii) und fügt dann zu der flüssigen Komponente ii) die feste Komponente i) zu. Die Herstellung der Stabilisatorzusammensetzung (S) erfolgt in der Regel bei einer Temperatur oberhalb Umgebungstemperatur, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von
20 25 °C bis 200 °C, insbesondere zwischen 100 °C und 180 °C. Je nach Löslichkeit der Komponente i) in der Komponente ii) entstehen Lösungen oder Dispersionen.

Sofern die Komponente i) vollständig in der Komponente ii) löslich ist, kann auf den Einsatz von Hilfsstoffen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzung (S) in der Regel verzichtet werden. Das gilt im Allgemeinen auch für
30 die Herstellung von stabilen Stabilisatordispersionen. Hierzu reicht es in der Regel aus, die Komponenten i) und ii) ausreichend starken Scherkräften auszusetzen um stabile disperse Mischungen, vorzugsweise molekulardisperse Mischungen zu erzeugen.

In einer geeigneten Vorgehensweise wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzung (S) wenigstens ein Lösungsmittel als Hilfsmittel eingesetzt. Bevorzugte Lösungsmittel sind solche, die leichter flüchtig sind als die flüchtigste Komponente der Stabilisatorzusammensetzung (S). Dazu zählen aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Petrolether, Cyclohexan, Toluol, Ether wie Diethylether, tert-Butylmethylether, Tetrahydrofuran, Ketone wie
40

- Aceton, Diethylketon oder Methyläthylketon, Carbonsäurealkylester wie Ethylacetat oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan oder Trichlormethan. Bei der Herstellung eingesetzte Lösungsmittel können durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren nach Herstellung der Stabilisatorzusammensetzung (S) entfernt werden, z. B. durch Verdampfen unter vermindertem Druck.

- Vorzugsweise enthalten die fertigen erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzungen (S) im Wesentlichen kein Lösungsmittel, d. h. der Anteil an Lösungsmittel liegt unter 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Stabilisatorzusammensetzung (S).
- Weitere geeignete Hilfsstoffe bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzung (S) sind Emulgatoren, Schutzkolloide und Dispergiermittel. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzungen (S) keine zusätzlichen Hilfsstoffe.
- Insbesondere bevorzugt sind Stabilisatorzusammensetzungen (S), worin die Komponente i) 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl]propan ist und die Komponente ii) ausgewählt ist unter 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester, p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 2-Hydroxy-4-octoxybenzophenon, p-Methoxyzimtsäureisoamylester und 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol und Gemischen davon.

- Ganz besonders bevorzugt sind solche Stabilisatorzusammensetzungen (S), worin die Komponente i) 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl]propan und die Komponente ii) 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester ist. Gleichmaßen besonders bevorzugt sind solche Stabilisatorzusammensetzungen (S), worin die Komponente i) 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl]propan und die Komponente ii) p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester ist. Gleichmaßen besonders bevorzugt sind solche Stabilisatorzusammensetzungen (S), worin die Komponente i) 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl]propan und die Komponente ii) 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol ist. Gleichmaßen besonders bevorzugt sind solche Stabilisatorzusammensetzungen (S), worin die Komponente i) 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl]propan und die Komponente ii) 2-Hydroxy-4-octoxybenzophenon ist. Gleichmaßen besonders bevorzugt sind solche Stabilisatorzusammensetzungen (S), worin die Komponente i) 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl]propan und die Komponente ii) p-Methoxyzimtsäureisoamylester ist.

Die Stabilisatorzusammensetzung (S) besteht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i) und ii) vorzugsweise aus 0,001 bis 50 Gew., insbesondere 0,1 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% an Komponente i) und aus
5 50 bis 99,999 Gew.-%, insbesondere 60 bis 99,9 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 70 bis 99 % an Komponente ii).

Die erfindungsgemäße Stabilisatorzusammensetzung (S) eignet sich zur Stabilisierung von unbelebtem organischen und belebtem organischen Material, insbesondere zur
10 Stabilisierung von unbelebtem organischen Material wie Kunststoffe.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher Polymerzusammensetzung, enthaltend eine Stabilisatorzusammensetzung (S), wie zuvor definiert, und wenigstens ein Polymer, das ausgewählt ist unter Polyestern, Polycarbonaten, Poly-
15 amiden, Polyolefinen, Polyvinylacetalen, Polystyrol, Copolymeren des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten, halogenhaltigen Polymeren, Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und Mischungen davon.

Üblicherweise enthält die Polymerzusammensetzung 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-% der Stabilisatorzusammensetzung (S), bezogen auf das Gewicht der Polymerzusammensetzung. Unter dem Gewicht der Polymerzusammensetzung versteht man das Gewicht der Polymerzusammensetzung, einschließlich zugefügter Additive, Stabilisatoren, Hilfs- oder Zusatzstoffe.
20

In einer Ausführungsform der Erfindung der vorliegenden Erfindung enthält die Polymerzusammensetzung als Polymer wenigstens einen Polyester, vorzugsweise wenigstens einen linearen Polyester. Geeignete Polyester und Copolyester sind in der EP-A-0678376, EP-A-0 595 413 und US 6,096,854 beschrieben, worauf hiermit Bezug
25 genommen wird. Polyester sind bekanntermaßen Kondensationsprodukte aus einem oder mehreren Polyolen und einer oder mehreren Polycarbonsäuren. In linearen Polyestern ist das Polyol ein Diol und die Polycarbonsäure eine Dicarbonsäure.
30

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Polymerzusammensetzung ein Polycarbonat als Polymer. Polycarbonate entstehen z. B. durch
35 Kondensation von Phosgen oder Kohlensäureestern wie Diphenylcarbonat oder Dimethylcarbonat mit Dihydroxyverbindungen. Geeignete Dihydroxyverbindungen sind aliphatische oder aromatische Dihydroxyverbindungen. Als aromatische Dihydroxyverbindungen seien beispielsweise Bisphenole wie 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A), Tetraalkylbisphenol-A, 4,4-(meta-Phenylendiisopropyl)diphenol
40 (Bisphenol M), 4,4-(para-Phenylendiisopropyl)diphenol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-

3,3,5-trimethylcyclohexan (BP-TMC), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-phenylethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan (Bisphenol-Z) sowie gegebenenfalls deren Gemische genannt. Die Polycarbonate können durch Verwendung geringer Mengen an Verzweigern verzweigt werden.

5

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Polymerzusammensetzung wenigstens ein Polyamid als Polymer. Polyamide können beispielsweise durch Polykondensation aus Diaminen, beispielsweise Hexamethyldiamin, und Dicarbonsäuren wie Adipinsäure hergestellt werden. Polyamide sind ebenfalls

10 durch Polykondensation aus Aminosäuren oder durch ringöffnende Polymerisation aus Lactamen, z. B. Caprolactam, erhältlich.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Polymerzusammensetzung wenigstens ein Polyolefin als Polymer. Im Rahmen der vorliegenden
15 Erfindung umfasst der Begriff "Polyolefin" alle Polymere, die aus Olefinen ohne weitere Funktionalität aufgebaut sind, wie Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, lineares Polybuten-1 oder Polyisobutylene oder Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen. Bevorzugte Polyolefine sind die Homopolymere und Copolymere des Ethylens, sowie die Homopolymere und Copolymere des Propylens.

20

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Polymerzusammensetzung als Polymer wenigstens ein Polyvinylacetal. Polyvinylacetale sind die Umsetzungsprodukte von Polyvinylalkohol mit Aldehyden.

25 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Polymerzusammensetzung als Polymer wenigstens ein Copolymer des Styrols oder des α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten. Geeignete Copolymere des Styrols oder des α -Methylstyrols sind beispielsweise Styrol-Butadien-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-copolymere (SAN), Styrol-Ethylmethacrylat-Copolymere, Styrol-Butadien-
30 Ethylacrylat-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) oder Methylmethacrylat-Butadien-Styrol-Copolymere (MBS).

35 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Polymerzusammensetzung als Polymer wenigstens ein halogenhaltiges Polymer wie Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Polymere aus halogenierten Vinylverbindungen wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie deren Copolymere wie Vinylchlorid/Ethylen/Vinylacetat-Propfocopolymere, Acryl-ester/Vinylchlorid-Propfocopolymere, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymere, Vinylchlorid-

rid/Styrol-Copolymere, Vinylchlorid/Acrylnitril-Copolymere, Vinylchlorid/Vinyliden-Copolymere.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das
- 5 halogenhaltige Polymer Polyvinylchlorid (PVC). PVC entsteht durch radikalische Polymerisation von Vinylchlorid. Polyvinylchlorid wird üblicherweise nach dem Emulsionspolymerisations-, Suspensionspolymerisations- und die Massepolymerisationsverfahren hergestellt. Die Polymerisation wird häufig durch Peroxide initiiert.
- 10 Polyvinylchlorid wird mit unterschiedlichem Gehalt an Weichmachern eingesetzt, mit einem Gehalt an Weichmachern von 0 – 12 % als Hart-PVC, von mehr als 12 % als Weich-PVC beziehungsweise mit sehr hohem Gehalt an Weichmachern als PVC-Paste. Die erfindungsgemäße Stabilisatorzusammensetzung (S) kann dem fertigen Polyvinylchlorid zugefügt werden. Das Zufügen erfolgt in üblicher Weise. Alternativ
- 15 kann man die erfindungsgemäße Stabilisatorzusammensetzung (S) dem Monomer zufügen und die Mischung aus Monomer und erfindungsgemäße Stabilisatorzusammensetzung (S) polymerisieren oder die erfindungsgemäße Stabilisatorzusammensetzung (S) während der Polymerisation des Polyvinylchlorid zufügen. Weiterhin kann die Zugabe der erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzung (S) zusammen mit einem Weichmacher erfolgen. Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, die Mischung
- 20 vor der Zugabe zu erwärmen, beispielsweise auf Temperaturen oberhalb 50 °C.

- Besonders bevorzugt sind Polymerzusammensetzungen, worin das Polymer ausgewählt ist unter Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten (Polyurethanen).
- 25 Geeignete Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte sind beispielsweise zellige Polyurethane, z. B. harte oder weiche Polyurethanschaumstoffe, kompakte Polyurethane, thermoplastische Polyurethane (TPU), duromere oder elastische Polyurethane oder Polyisocyanurate. Diese sind allgemein bekannt und ihre Herstellung ist vielfach beschrieben. Sie erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von zwei- und höherwertigen
- 30 Isocyanaten oder von entsprechenden Isocyanatanaloga mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen. Die Herstellung erfolgt nach üblichen Verfahren, beispielsweise im one-shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren, z. B. in Formen, in einem Reaktionsextruder oder auch einer Bandanlage. Ein spezielles Herstellverfahren stellt das Reaction-Injection-Moulding- (RIM-) Verfahren dar, das bevorzugt zur Herstellung von Polyurethanen mit einem geschäumten oder kompakten Kern und einer
- 35 überwiegend kompakten, nichtporösen Oberfläche angewandt wird. Die erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzungen (S) eignen sich in vorteilhafterweise für alle diese Verfahren.

Polyurethane sind im Allgemeinen aufgebaut aus wenigstens einem Polyisocyanat und wenigstens einer Verbindung mit wenigstens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen pro Molekül. Geeignete Polyisocyanate besitzen vorzugsweise 2 bis 5 NCO-Gruppen. Die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt unter Hydroxyl-, Mercapto-, primären und sekundären Aminogruppen. Dazu zählen vorzugsweise zwei- oder höherwertige Polyole.

Geeignete Polyisocyanate sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische Isocyanate. Geeignete aromatische Diisocyanate sind beispielsweise 2,2', 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat. Aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate umfassen beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylendiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-1,5-diisocyanat, 2-Ethylbutylen-1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HXDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder 2,6-cyclohexandiisocyanato und/oder 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat. Zu den bevorzugten Diisocyanaten zählen Hexamethylendiisocyanat (HMDI) und Isophorondiisocyanat. Beispiele für höherfunktionelle Isocyanate sind Triisocyanate, z. B. Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, weiterhin die Cyanurate der vorgenannten Diisocyanate, sowie die durch partielle Umsetzung von Diisocyanaten mit Wasser erhältlichen Oligomere, z. B. die Biurethe der vorgenannten Diisocyanate, ferner Oligomere, die durch gezielte Umsetzung von semiblockierten Diisocyanaten mit Polyolen, die im Mittel mehr als 2 und vorzugsweise 3 oder mehr Hydroxy-Gruppen aufweisen, erhältlich sind.

Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhartschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide als Startermoleküle eingesetzt. Für flexible Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z.B. Polyurethanweichschaumstoffe oder RIM-Werkstoffe, sind 2- und/oder 3-funktionelle Polyetherpolyole auf Basis von Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle als Polyole und 2- und/oder 3-funktionelle Polyesterpolyole auf Basis von Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als zu veresternde Alkohole als Polyole bevorzugt. Thermoplastische Polyurethane basieren üblicherweise auf überwiegend difunktionellen Polyesterpolyalkoholen und/oder Polyetherpolyalkoholen, die bevorzugt eine mittlere Funktionalität von 1,8 bis 2,5, besonders bevorzugt 1,9 bis 2,1, aufweisen.

Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander
5 oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen im Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluss der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Weitere geeignete Polyetherole sind Polytetrahydrofurane und Polyoxymethylene. Die Polyetherpolyole besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 und
10 Molekulargewichte von 200 bis 10000, vorzugsweise 200 bis 8000.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6
15 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, hergestellt werden. Die Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von 480 bis 3000, vorzugsweise 600 bis 2000 und insbesondere 600 bis 1500.

20 Weiterhin kann die Polyol-Komponente auch Diole oder höherwertige Alkohole umfassen. Geeignete Diole sind Glykole mit vorzugsweise 2 bis 25 Kohlenstoffatomen. Hierzu zählen 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Diethylenglykol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5,
25 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 1,6-Dimethylolcyclohexan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan (Bisphenol B) oder 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol C). Geeignete höherwertige Alkohole sind z. B. dreiwertige (Triole), vierwertige (Tetrole) und/oder fünfwertige Alkohole (Pentole). Sie weisen in der Regel 3 bis 25, vorzugsweise
30 3 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Hierzu zählen Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit und deren Alkoxylate.

Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z. B. der Härte, kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln, Abstoppern oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Die Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel weisen beispielsweise ein Molekulargewicht von 40
35 bis 300 auf. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, 1,10-Decandiol-, 1,2-, 1,3-,
40 1,4-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Triole,

wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxycyclohexan, Glycerin, Trimethylolpropan, Triethanolamin und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle. Geeignete Abstopper umfassen beispielsweise monofunktionelle Alkohole oder sekundäre Amine.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer Stabilisatorzusammensetzung (S), wie zuvor definiert, erfolgt.

Bezüglich geeigneter Isocyanate und geeigneter gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen wird auf das zuvor Gesagte Bezug genommen.

Zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden die Isocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen bevorzugt in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Isocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,85 bis 1,25 : 1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15 : 1 und insbesondere 1 bis 1,05 : 1, beträgt. Falls insbesondere die Polyurethanhartschaumstoffe zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1, angewandt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Stabilisatorzusammensetzung (S) der Isocyanat-Komponente, der gegenüber Isocyanat reaktiven Komponente oder sowohl der Isocyanat-Komponente als auch der gegenüber Isocyanat reaktiven Komponente zugesetzt werden. Die erfindungsgemäße Stabilisatorzusammensetzung (S) wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente, der sogenannten Polyol-Komponente zugefügt. Vorteilhaft erwärmt man die Stabilisatorzusammensetzung (S) vor der Zugabe, beispielsweise auf eine Temperatur oberhalb 50 °C. Auf diese Weise lässt sich in der Regel die Stabilisatorzusammensetzung problemlos homogen in der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente verteilen. Das Vermischen der Stabilisatorzusammensetzung (S) mit der Polyol-Komponente kann beispielsweise in einem Rührbehälter erfolgen.

Zusätzlich zu der erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzung (S) kann man der Polyol-Komponente oder der Isocyanat-Komponente weitere Stabilisatoren zufügen. Geeignete zusätzliche Stabilisatoren umfassen wenigstens ein Antioxidans, das aus-

gewählt ist aus der Gruppe der Phosphite, der Sulfite, Phenothiazin, aromatischen Amine, Benzofuranone und/oder Dilauryl-3,3'-thiodipropionat und Gemischen davon.

5 Geeignete Phosphite sind beispielsweise Trisnonylphenylphosphit, Triphenylphosphit, Didecylphenylphosphit und Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit und Gemische davon.

10 Ein geeignetes aromatisches Amin ist beispielsweise Di-(4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl)amin (beispielsweise als Irganox® 5077, der Fa. Ciba Specialty Chemicals, Inc., erhältlich).

15 Geeignete Benzofuranone sind beispielsweise 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on und Gemische davon.

20 Besonders bevorzugte Antioxidantien sind Trisnonylphenylphosphit, Triphenylphosphit, Phenothiazin, Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit, Didecylphenylphosphit und/oder Dilauryl-3,3'-thiodipropionat und Gemische davon.

25 Bei Mitverwendung wenigstens eines Antioxidans beträgt der Anteil an Antioxidans, bezogen auf das Gewicht der Polymerzusammensetzung 0,0001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%.

30 Die Umsetzung zwischen der Polyol-Komponente und der Isocyanat-Komponente kann zusätzlich in Gegenwart wenigstens einer weiteren Komponente, die ausgewählt ist unter Costabilisatoren, Treibmitteln, Katalysatoren, Farbmitteln und Zusatzstoffen, erfolgen.

Geeignete Costabilisatoren umfassen sterisch gehinderte Amine und sterisch gehinderte Phenole.

35 Geeignete sterisch gehinderte Amine sind beispielsweise Diphenylamin, Bis-(4-octylphenyl)amin, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)ester, N,N'-Bis(formyl)-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,6-hexandiamin, das Kondensationsprodukt von 1,4-Dihydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Bernsteinsäure, das
40 Kondensationsprodukt von N,N'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Poly[3-(Eicosyl/Tetracosyl)-1-(2,2,6,6-

tetramethyl-4-piperidiny)-2,5-pyrrolidindion], Tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)nitri-
triacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetracarbonsäure,
1,1'-(1,2-Ethandiyl)bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon),
Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-1-octoxypiperidyl)sebacyt (beispielsweise im Handel unter dem
5 Namen Tinuvin® 123 der Fa. Ciba Specialty Chemicals, Inc. erhältlich), das Kondensat
von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinen und Tetramethylolacetylenediharnstoffen
und Gemische davon. Bei Mitverwendung wenigstens eines sterisch gehinderten
Amins beträgt der Anteil an sterisch gehindertem Amin, bezogen auf das Gewicht der
Polymerzusammensetzung 0,0001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man
die Umsetzung sowohl in Gegenwart wenigstens eines sterisch gehinderten Amins als
auch in Gegenwart wenigstens eines Antioxidans durch.

15

Geeignete sterisch gehinderte Phenole sind beispielsweise
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, n-Octadecyl-β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenol)-
propionat, 1,1, 3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1,3,5-Trimethyl-
2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-
hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-[β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyl-
20 ethyl]-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-di-methyl-3-hydroxy-4-tert.-butylbenzyl)-isocyanurat
und Pentaerythrit-tetrakis-[β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy)-propionat]. Bevorzugte ste-
risch gehinderte Phenole sind

20

Triethylenglykol-bis[3-(5-tert-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)propionat] (beispielsweise als
Irganox® 245 der Fa. Ciba Specialty Chem., Inc. erhältlich)

25

Bis-(2-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionyloxy]-ethyl)-sulfid (beispielsweise
als Irganox® 1035 der Fa. Ciba Specialty Chemicals, Inc. erhältlich),
Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (beispielsweise als Irganox®
1076 der Fa. Ciba Specialty Chemicals, Inc. erhältlich),

30

N,N-Hexamethylene-bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionamid (beispielsweise
als Irganox® 1098 der Fa. Ciba Specialty Chemicals, Inc. erhältlich),

30

Isooctyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (beispielsweise als Irganox®
1135 der Fa. Ciba Specialty Chemicals, Inc. erhältlich),

35

2',3-Bis-[[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl]]propionohydrazid (beispiels-
weise als Irganox® MD 1024 der Fa. Ciba Specialty Chemicals, Inc. erhältlich) Bei Mit-
verwendung wenigstens eines sterisch gehinderten Phenols beträgt der Anteil an ste-
risch gehindertem Phenol, bezogen auf das Gewicht der Polymerzusammensetzung
0,0001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%.

40

Als Treibmittel, insbesondere zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, können
übliche chemisch, beispielsweise Wasser, und/oder physikalisch wirkende Treibmittel

verwendet werden. Geeignet sind als solche physikalisch wirkenden Treibmittel Flüssigkeiten, welche gegenüber den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten, inert sind und Siedepunkte unter 100 °C, vorzugsweise unter 50 °C, insbesondere zwischen -50 °C und 30 °C bei Standarddruck aufweisen, so dass sie unter dem Einfluss der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendbarer Flüssigkeiten sind Alkane, wie Heptan, Hexan, n- und iso-Pentan, vorzugsweise technische Gemische aus n- und iso-Pentanen, n- und iso-Butan und Propan, Cycloalkane, wie Cyclopentan und/oder Cyclohexan, Ether, wie Furan, Dimethylether und Diethylether, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Carbonsäurealkylester, wie Methylformiat, Dimethyloxalat und Ethylacetat und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise übliche Fluorkohlenwasserstoffe und/ oder Chlorkohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Dichlormethan. Auch Gemische dieser niedrigsiedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden. Geeignet sind ferner organische Carbonsäuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Ricinolsäure und carboxylgruppenhaltige Verbindungen. Die Treibmittel werden üblicherweise den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen zugesetzt. Sie können jedoch der Isocyanatkomponente oder als Kombination sowohl der Polyolkomponente als auch der Isocyanatkomponente oder Vormischungen dieser Komponenten mit den übrigen Aufbaukomponenten zugesetzt werden. Die eingesetzte Menge des physikalischen wirkenden Treibmittels liegt bevorzugt bei 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen. Wird Wasser als Treibmittel verwendet, bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 7 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, so wird es bevorzugt der Polyolkomponente zugesetzt, wobei Wasser bevorzugt in Kombination mit mindestens einem der genannten physikalischen Treibmittel, beispielsweise Cyclopentan, n- und/oder iso-Pentan, verwendet wird.

Als Katalysatoren können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, die die Reaktion von Isocyanaten mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen stark beschleunigen, wobei vorzugsweise ein Gesamtkatalysatorgehalt von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, verwendet wird. Beispielsweise können folgende Verbindungen verwendet werden: Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-di-amino-diethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N, N, N', N' -Tetramethylhexandiamin-1,6,

Pentamethyldiethylentriamin, Dimethylpiperazin, N-Dimethylaminoethylpiperidin, 1, 2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-[2.2.0]-octan, 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan (DABCO) und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol,

5 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N',N-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriazine, z. B. N,N', N-Tris-(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat, Titansäureester und vorzugsweise Zinnsalze, wie Zinndioctoat, Zinn-diethylhexoat, Dibutylzinndilaurat und/oder Dibutylidilaurylzinnmercaptid, 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid, Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, und/oder Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis

10 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen.

Unter dem Begriff "Farbmittel" versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung

15 sowohl Farbstoffe als auch anorganische und organische Pigmente. Bei Mitverwendung eines Farbmittels beträgt der Anteil an Farbmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der gegenüber Isocyananten reaktiven Verbindungen in der Regel 1 bis 6 Gew.-%.

20 Geeignete Zusatzstoffe sind beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen und Formtrennmittel.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z. B. Verbindungen in Betracht, welche zur

25 Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z. B. ölsaures Diethylamin, stearinsäures Diethanolamin, ricinolsäures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z. B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und

30 Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxanoxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnussöl, und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder Stabilisierung des Schaumes eignen sich ferner die

35 oben beschriebenen oligomeren Acrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, angewandt.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschweigungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie Kohle und insbesondere Kohlefasern, silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschlichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern. Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Isocyanate und dem Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, einverleibt, wobei jedoch der Gehalt an Matten, Vliesen und Geweben aus natürlichen und synthetischen Fasern Werte bis 80 Gew.-% erreichen kann.

Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)-phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl-ethylendiphosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flammschutzpolyole. Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammenschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähgraphit oder Cyanursäurederivate, wie z. B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammschutzmitteln, wie z. B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammoniumpolyphosphat, Melamin und Blähgraphit und/oder gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte verwendet werden. Im Allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der genannten Flammschutzmittel, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, zu verwenden.

Geeignete Hydrolyseschutzmittel sind beispielsweise Carbodiimide und Epoxide.

Geeignete Formtrennmittel sind beispielsweise Silikone, Wachse, Metall-Salze von Fettsäuren wie Calcium-, Blei-, Magnesium-, Aluminium-, Zinkstearat, Fette, Talk oder Glimmer.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können das gegebenenfalls mitverwendete Antioxidans und die gegebenenfalls mitverwendete(n) weitere(n) Komponenten prinzipiell der Isocyanat-Komponente und/oder der Polyol-Komponente zugesetzt werden.

Die Zugabe kann gleichzeitig mit der Zugabe, vor der Zugabe oder nach der Zugabe der Stabilisatorzusammensetzung (S) zu der Isocyanat-Komponente und/oder Polyol-Komponente erfolgen.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden vorteilhafterweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, beispielsweise metallischen Formwerkzeugen oder Reaktionsextrudern, insbesondere zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen, hergestellt. Üblich ist auch das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf geeigneten Bandstraßen zur Erzeugung von Paneelen.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponentenverfahren zu arbeiten und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, die Stabilisatorzusammensetzung (S) und gegebenenfalls das (die) Antioxidans (Antioxidantien), das oder die Treibmittel, Katalysatoren, sterisch gehinderte(n) Amin(e), sterisch gehinderte(n) Phenol(e), Farbmittel und Zusatzstoffe in der Komponente (A) zu vereinigen und als Komponente (B) die Isocyanate oder Mischungen aus den Isocyanaten und gegebenenfalls Treibmittel zu verwenden.

Die Ausgangskomponenten A und B werden in Abhängigkeit vom Anwendungsfall bei einer Temperatur von 0 bis 100 °C, vorzugsweise von 20 bis 60 °C, gemischt und in das offene oder gegebenenfalls unter erhöhtem Druck in das geschlossene Formwerkzeug eingebracht oder bei einer kontinuierlichen Arbeitsstation auf ein Band, das die Reaktionsmasse aufnimmt, aufgetragen. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke durchgeführt werden. Die Temperatur des Formwerkzeug bzw. falls keine Form verwendet wird, die Temperatur, bei der die Umsetzung erfolgt, beträgt üblicherweise wenigstens 30 °C, bevorzugt 35 bis 110 °C.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung einer Stabilisatorzusammensetzung (S), wie zuvor definiert, zur Stabilisierung von Polymerzusammensetzungen, die wenigstens ein unter Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyolefi-

nen, Polyvinylacetalen, Polystyrol, Copolymeren des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten, Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, halogenhaltigen Polymeren und Gemischen davon ausgewähltes Polymer enthalten, gegen die Einwirkung von Licht.

5

Die erfindungsgemäße Stabilisatorzusammensetzung (S) eignet sich gut zur Stabilisierung von Formteilen aus Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, da sie sich problemlos in der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente lösen oder dispergieren lässt und so eine homogene Verteilung der Stabilisatorzusammensetzung im Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt erzielt werden kann. Gleichmaßen geeignet ist die Stabilisierung von Formteilen aus Polyvinylchlorid. Formteile aus Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, Polyvinylamid oder Polyvinylchlorid finden zum Beispiel als Gehäuse, Abdeckungen oder Armaturenbrettern in Transportmitteln Verwendung. Zu den Transportmitteln gehören beispielsweise Straßenverkehrsmittel wie Personenkraftwagen, Lastkraftwagen, Omnibusse, Schienenverkehrsmittel wie Straßenbahnen, Schwebbahnen, Eisenbahnen, Zahnradbahnen, Wasserverkehrsmittel wie Schiffe und Luftkissenboote sowie Luftverkehrsmittel wie Flugzeuge und Hubschrauber. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäß stabilisierten Formteile im Innenraum von Verkehrsmitteln eingesetzt.

10

15

20

Vorzugsweise werden die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzung (S) stabilisierten Formteile aus Polyvinylchlorid oder einem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt zur Herstellung von Armaturenbrettern für Personen- und Lastkraftwagen, für Flugzeuge oder Schiffe, insbesondere für Personen- und Lastkraftwagen eingesetzt.

25

Die erfindungsgemäß stabilisierten Polymerzusammensetzungen weisen niedrige Fogging-Werte im Vergleich zu Polymerzusammensetzungen auf, die mit den aus dem Stand der Technik bekannten Stabilisatoren oder Stabilisatorzusammensetzungen stabilisiert sind. Bei der Bestimmung des Foggingverhaltens einer Polymerzusammensetzung wird ermittelt, in welchem Anteil flüchtige Bestandteile einer Polymerzusammensetzung kondensieren. In der Regel liegt der Foggingwert, bestimmt bei 100 °C über einen Zeitraum von 16 Stunden gemäß DIN 75201, bei einer erfindungsgemäß stabilisierten Polymerzusammensetzung unter 1,5 mg, vorzugsweise unter 1,0 mg und insbesondere unter 0,8 mg, bei einer eingesetzten Stabilisatorenkonzentration von 0,5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Polyolkomponente.

30

35

Die erfindungsgemäße Stabilisatorzusammensetzung (S) zeichnet sich durch eine gute Verträglichkeit und Löslichkeit in den oben genannten Polymerzusammensetzungen aus. Sie sind in der Regel schwach gelblich und bei den üblichen Kunststoffverarbei-

40

tungstemperaturen stabil und nicht flüchtig. Die erfindungsgemäß stabilisieren Polymerzusammensetzungen und die daraus hergestellten Formteile zeichnen sich durch eine längere Lebensdauer aus, da die erfindungsgemäße Stabilisatorzusammensetzung (S) langsamer aus der Polymerzusammensetzung bzw. aus den daraus hergestellten Formteilen ausdampft als die aus dem Stand der Technik bekannten Lichtstabilisatoren.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

10 Beispiele

Beispiel 1: Herstellung der Stabilisatorzusammensetzung (S1)

4 Teile 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester, das beispielsweise als Uvinul® 3039 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist, wurden auf 70 °C erwärmt. Anschließend gab man 1 Teil 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan, das beispielsweise im Handel unter dem Namen Uvinul® 3030 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist, zu und erwärmte das Gemisch auf 125-130 °C. Die Suspension wurde gerührt, bis sich die festen Teile aufgelöst hatten und eine klare Lösung entstanden war. Man erhielt eine amberfarbene, viskose Stabilisatorzusammensetzung (S1). Die kinematische Viskosität, bestimmt mit einem Kapillarviskosimeter bei 20 °C nach DIN 51562-1, betrug 98 200 mm²s⁻¹.

25 Beispiele 2-6: Einarbeitung der Stabilisatoren in Polyurethan

Der 0,5 Gew.-% Stabilisator bzw. 0,5 Gew.-% Stabilisatorzusammensetzung (S1) wurde in der Polyolkomponente (Polyestherpolyol) des herzustellenden Polyurethans gelöst und anschließend zusammen mit einem aliphatischen Isocyanat als Mischung mit einer Spritzpistole nach dem Spray Technology Verfahren zu einer schwarz gefärbten Haut verarbeitet. In Beispiel 2 (Kontrolle) enthält das Polyurethan keinen Stabilisator. In den Vergleichsbeispielen 3 (Stabilisator ist 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol, das beispielsweise im Handel als Uvinul® 3028 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist) und 5 (Stabilisator ist ein hochmolekulares Diphenylcyanacrylat, 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan, das beispielsweise im Handel unter dem Namen Uvinul® 3030 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist) ist der Stabilisator unter Standardbedingungen fest und im Vergleichsbeispiel 4 (Stabilisator ist 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester, das beispielsweise im Handel als Uvinul® 3039 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist) ist der Stabilisator

unter Standardbedingungen flüssig. Die Photostabilität der stabilisierten sowie einer unstabilisierte Haut wurden bestimmt (6 Monate Florida, hinter Glas). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

5 Tabelle 1:

Bsp.	Stabilisator	Konz*.	Einarbeitung**	Photostabilität***
2	Ohne (Kontrolle)			-
3	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di- tert-pentylphenol (Vergleich)	0,5%	0	+
4	2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-2'- ethylhexylester (Vergleich)	0,5%	+	+
5	1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenyl- acryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano- 3',3'-diphenylacryloyl)oxy]- methyl}propan (Vergleich)	0,5%	-	+
6	(S1)	0,5%	+	+

* bezogen auf die Polyol-Komponente

** Erklärung der Symbole: +: gut geeignet, 0: geeignet, -: ungeeignet.

*** Erklärung der Symbole: +: Photostabilität ausreichend, -: ungenügende Photosta-
bilität.

10

Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, sind alle UV-Absorber geeignet, die Photostabili-
tät der Polyurethane zu erhöhen. Allerdings lassen sich nur flüssige UV-Absorber bzw.
flüssige Stabilisatormischungen sehr gut verarbeiten.

15

Beispiele 7-9: Foggingverhalten der stabilisierten Polyurethane

Gemäß DIN 75201 wurde der Fogging-Wert der stabilisierten Polyurethan-Häute aus
den Beispielen 3, 4 und 6 bestimmt. Dazu wurde der Probekörper auf den Boden eines
20 Normbechers aus Glas gebracht. Der Becher wird mit einer Glasplatte abgedeckt, an
der flüchtige Bestandteile aus dem Probekörper kondensieren können. Diese Glasplat-
te wird gekühlt. Der so vorbereitete Becher wird 16 Stunden in einen auf Prüftempera-
tur von 100 °C ($\pm 0,3$ °C) befindlichen Badthermostaten gestellt. Die Menge des Fog-
ging-Niederschlages auf der Glasplatte wird durch Messung der 60°-Reflektometer-
25 werte erfasst. Als Bezug dienen dabei die 60°-Reflektometerwerte derselben Glasplatte
ohne Niederschlag, die vor dem Versuch sorgfältig gereinigt wurde. In Tabelle 2 sind
die gemessenen Foggingwerte angegeben.

Tabelle 2:

Bsp.	Stabilisator	Konz.*	Fogging-Wert
7	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol (Vergleich)	0,5%	2,1 mg
8	2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester (Vergleich)	0,5%	1,5 mg
9	S1	0,5%	0,5 mg

* bezogen auf die Polyol-Komponente

- 5 Die Beispiele zeigen, dass eine erfindungsgemäße Stabilisatormischung (S) ein deutlich geringeres Fogging aufweist als Stabilisatoren aus dem Stand der Technik. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzung (S) stabilisierten Polymerzusammensetzungen zeigen demnach deutlich verbesserte Qualitätsmerkmale im Vergleich zu Polymerzusammensetzungen, die mit herkömmlichen UV-
- 10 Absorber stabilisiert sind. Der Stabilisator dampft aus dem erfindungsgemäß stabilisierten Polymer in einem deutlich geringeren Ausmaß aus als die aus dem Stand der Technik bekannten Stabilisatoren.

Patentansprüche

1. Stabilisatorzusammensetzung (S), bestehend aus:

5 (i) wenigstens einem, unter Standardbedingungen festen UV-Absorber aus der Gruppe der Diphenylcyanacrylate mit einem Molekulargewicht von wenigstens 500 g/mol und

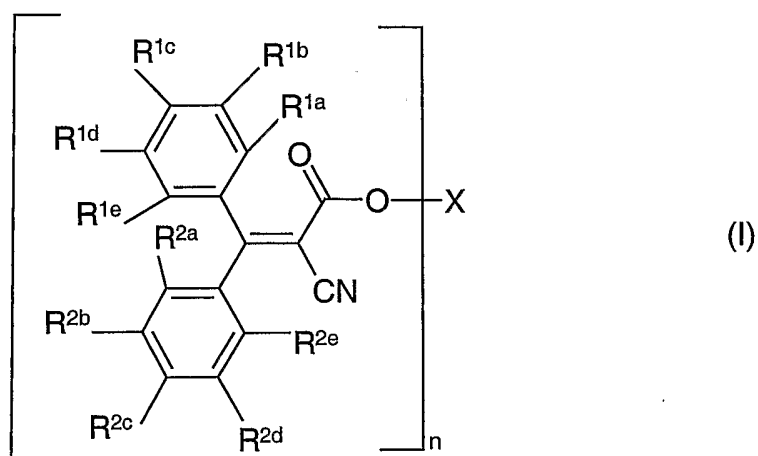
(ii) wenigstens einem, bei 50 °C und Standarddruck flüssigen UV-Absorber.

10

2. Stabilisatorzusammensetzung (S) nach Anspruch 1, wobei die Komponente ii) ein Molekulargewicht von weniger als 400 g/mol aufweist.

15

3. Stabilisatorzusammensetzung (S) nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Komponente i) wenigstens ein Diphenylcyanacrylat der Formel (I)



enthält, worin

20 R^{1a} , R^{1b} , R^{1c} , R^{1d} , R^{1e} , R^{2a} , R^{2b} , R^{2c} , R^{2d} und R^{2e} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Acyl, Acyloxy, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Cycloalkyl, Cycloalkoxy-carbonyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl oder Heterocycloalkyl stehen;

25

n für eine ganze Zahl von 3 bis 10 steht; und

X für einen n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 3-20 Kohlenstoffatomen steht, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch durch 1 bis 2 und ein aliphatischer Rest durch 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C₁-C₄-Alkylimino-

5

gruppen unterbrochen sein kann.

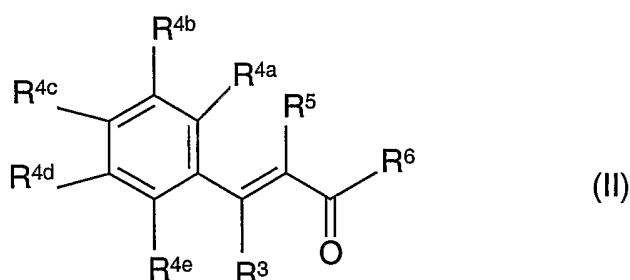
4. Stabilisatorzusammensetzung (S) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Komponente i) 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methan ist.

10

5. Stabilisatorzusammensetzung (S) nach einem der vorherigen Ansprüche, worin die Komponente ii) aus der Gruppe der Benzotriazole, Diphenylcyanacrylate, Zimtsäureester, Hydroxybenzophenone, Hydroxyphenyltriazine und Gemischen davon ausgewählt ist.

15

6. Stabilisatorzusammensetzung (S) nach einem der vorherigen Ansprüche, worin die Komponente ii) wenigstens eine Verbindung der Formel (II),

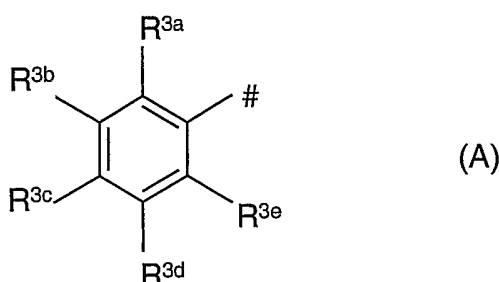


(II)

20

enthält, worin

R³ für Wasserstoff oder für eine Gruppe A,



(A)

25

steht,

worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Acrylgerüst ist und

R^{3a} , R^{3b} , R^{3c} , R^{3d} und R^{3e} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Acyl, Acyloxy, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyl, Cycloalkoxycarbonyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl oder Heterocycloalkyl stehen;

R^{4a} , R^{4b} , R^{4c} , R^{4d} und R^{4e} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Acyl, Acyloxy, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyl, Cycloalkoxycarbonyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl oder Heterocycloalkyl stehen;

R^5 für Wasserstoff oder Cyano steht;

R^6 für OR^7 oder NR^8R^9 steht,

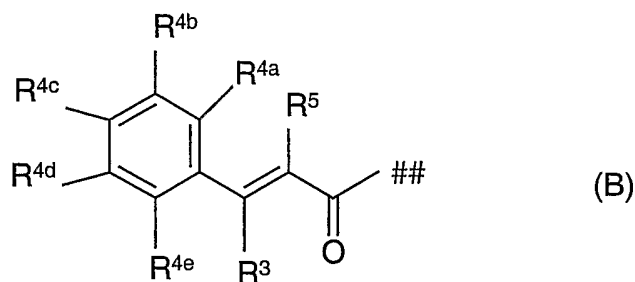
worin

R^7 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, Heterocycloalkyl oder $(CH_2CH_2-O)_o-R''$ steht;

R^8 , R^9 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, Heterocycloalkyl oder $(CH_2CH_2-O)_o-R''$ stehen,

worin

R'' für H, Alkyl oder eine Gruppe B,



steht,

worin

das terminale Sauerstoffatom der Polyetherkette kennzeichnet;

R^3 , R^{4a} , R^{4b} , R^{4c} , R^{4d} , R^{4e} und R^5 die zuvor genannten Bedeutung aufweisen; und

o für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht.

- 5
7. Stabilisatorzusammensetzung (S) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Komponente ii) ausgewählt ist unter 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester, p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, p-Methoxyzimtsäure-isoamylester und Gemischen davon.
- 10
8. Stabilisatorzusammensetzung (S) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Komponente ii) ausgewählt ist unter 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, 2-Hydroxy-4-octoxybenzophenon und Gemischen davon.
- 15
9. Stabilisatorzusammensetzung (S) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die unter Standardbedingungen flüssig ist.
- 20
10. Stabilisatorzusammensetzung (S) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente i) in einem Anteil von 0,001 bis 50 Gew.-% und die Komponente ii) in einem Anteil von 50 bis 99,999 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i) und ii) enthalten ist.
- 25
11. Polymerzusammensetzung, enthaltend eine Stabilisatorzusammensetzung (S), wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, und wenigstens ein Polymer, das ausgewählt ist unter Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylacetalen, Polystyrol, Copolymeren des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten, halogenhaltigen Polymeren, Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und Mischungen davon.
- 30
12. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 11, worin das Polymer ausgewählt ist unter Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und Homo- und Copolymeren des Vinylchlorids.
- 35
13. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer Stabilisatorzusammensetzung (S), wie einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, erfolgt.
- 40
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Umsetzung zusätzlich in Gegenwart von mindestens einem Antioxidans, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphite, der

Sulfite, Phenothiazin, aromatischen Amine, phenolischen Antioxidantien, Benzofuranone und/oder Dilauryl-3,3'-thiodipropionat, erfolgt.

- 5 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei die Umsetzung zusätzlich in Gegenwart wenigstens einer weiteren Komponente, ausgewählt unter Costabilisatoren, Treibmitteln, Katalysatoren, Farbmitteln, Füllstoffen, Formtrennmittel und Zusatzstoffen, erfolgt.
- 10 16. Verwendung einer Stabilisatorzusammensetzung (S), wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, zur Stabilisierung von Polymerzusammensetzungen, die wenigstens ein unter Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyolefinen, Polyvinylacetalen, Polystyrol, Copolymeren des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten, Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, halogenhaltigen Polymeren und Gemischen davon ausgewähltes Polymer enthalten,
- 15 gegen die Einwirkung von Licht.
17. Verwendung nach Anspruch 16, wobei die Polymerzusammensetzung in Form eines Formteils für Transportmittel vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/008271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08K5/00 C08K5/315

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/069338 A1 (GOOSSENS JOHANNES MARTINUS DINA ET AL) 10 April 2003 (2003-04-10)	1-17
A	paragraphs '0011!, '0017!, '0042!, '0050!, '0051!, '5754!; claims 1,5,6,13-27	1-17
A	----- US 2003/130390 A1 (GORN Y RUDIGER ET AL) 10 July 2003 (2003-07-10)	1-17
	paragraphs '0008!, '0019!, '0046!, '0049!, '0050!, '0054! - '0071!, '0081!; tables 1-8	
X	----- US 6 441 071 B1 (VAN NUFFEL CLAUDE T. E) 27 August 2002 (2002-08-27)	1-4,9-11
X	column 3, line 60 - column 5, line 21; claims 1-7; examples 8-13	1-4,9-11
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2005

Date of mailing of the international search report

08/12/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Feldmann, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/008271

G.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/018895 A1 (BULPETT DAVID A ET AL) 29 January 2004 (2004-01-29) paragraphs '0063! - '0112!, '0115! - '0118! -----	11-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/008271

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003069338	A1	10-04-2003	CN 1561366 A	05-01-2005
			EP 1423469 A1	02-06-2004
			JP 2005524721 T	18-08-2005
			WO 03016389 A1	27-02-2003
US 2003130390	A1	10-07-2003	AT 272678 T	15-08-2004
			AU 6597201 A	11-12-2001
			BR 0111121 A	08-04-2003
			CA 2410319 A1	06-12-2001
			CN 1430642 A	16-07-2003
			DE 10026628 A1	06-12-2001
			WO 0192395 A1	06-12-2001
			EP 1290078 A1	12-03-2003
			ES 2225559 T3	16-03-2005
			JP 2003535169 T	25-11-2003
			MX PA02011799 A	14-05-2003
US 6441071	B1	27-08-2002	NONE	
US 2004018895	A1	29-01-2004	JP 2002159596 A	04-06-2002
			US 2002086743 A1	04-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/008271

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08K5/00 C08K5/315		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2003/069338 A1 (GOOSSENS JOHANNES MARTINUS DINA ET AL) 10. April 2003 (2003-04-10)	1-17
A	Absätze '0011!', '0017!', '0042!', '0050!', '0051!', '5754!; Ansprüche 1,5,6,13-27	1-17
A	US 2003/130390 A1 (GORNÝ RUDIGER ET AL) 10. Juli 2003 (2003-07-10) Absätze '0008!', '0019!', '0046!', '0049!', '0050!', '0054! - '0071!', '0081!; Tabellen 1-8	1-17
X	US 6 441 071 B1 (VAN NUFFEL CLAUDE T. E) 27. August 2002 (2002-08-27)	1-4,9-11
X	Spalte 3, Zeile 60 - Spalte 5, Zeile 21; Ansprüche 1-7; Beispiele 8-13	1-4,9-11
-/--		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. November 2005		08/12/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Feldmann, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/008271

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2004/018895 A1 (BULPETT DAVID A ET AL) 29. Januar 2004 (2004-01-29) Absätze '0063! - '0112!, '0115! - '0118! -----	11-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/008271

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003069338	A1	10-04-2003	CN	1561366 A	05-01-2005
			EP	1423469 A1	02-06-2004
			JP	2005524721 T	18-08-2005
			WO	03016389 A1	27-02-2003
US 2003130390	A1	10-07-2003	AT	272678 T	15-08-2004
			AU	6597201 A	11-12-2001
			BR	0111121 A	08-04-2003
			CA	2410319 A1	06-12-2001
			CN	1430642 A	16-07-2003
			DE	10026628 A1	06-12-2001
			WO	0192395 A1	06-12-2001
			EP	1290078 A1	12-03-2003
			ES	2225559 T3	16-03-2005
			JP	2003535169 T	25-11-2003
			MX	PA02011799 A	14-05-2003
US 6441071	B1	27-08-2002	KEINE		
US 2004018895	A1	29-01-2004	JP	2002159596 A	04-06-2002
			US	2002086743 A1	04-07-2002