(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
30. September 2021 (30.09.2021)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/191364 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 5/098 (2006.01) *C07C 59/52* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/057775

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. März 2021 (25.03.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2020 203 988.7
27. März 2020 (27.03.2020) DE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: **PFAENDNER, Rudolf**; c/o Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit, Bartningstr. 47, 64289 Darmstadt (DE). **MAYER, Jannik**; c/o Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit, Bartningstr. 47, 64289 Darmstadt (DE). **METZSCH-ZILLIGEN, Elke**; c/o Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit, Bartningstr. 47, 64289 Darmstadt (DE).

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER MBB**; Theresienhöhe 11a, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2021/191364 A1

(54) **Title:** USE OF HYDROXYCINNAMIC ACID SALTS FOR STABILISING ORGANIC MATERIALS, STABILISED ORGANIC MATERIAL, METHOD FOR STABILISING ORGANIC MATERIALS, SPECIFIC STABILISERS AND STABILISER COMPOSITIONS

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG VON HYDROXYZIMTSÄURESALZEN ZUR STABILISIERUNG VON ORGANISCHEN MATERIALIEN, STABILISIERTES ORGANISCHES MATERIAL, VERFAHREN ZUR STABILISIERUNG VON ORGANISCHEN MATERIALIEN, SPEZIFISCHE STABILISATOREN SOWIE STABILISATORZUSAMMENSETZUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of specific specific hydroycinnamic acid salts for stabilising organic materials. The invention also relates to a corresponding organic material stabilised by incorporating a specific hydroxycinnamic acid salt, and to a method for stabilising organic materials. In addition, a specific aluminium salt of a hydoxycinnamic acid suitable as an organic stabiliser is described. The invention further relates to a stabilizer composition comprising a corresponding hydroxycinnamic acid salt.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von spezifischen Hydroyzimtsäuresalzen zur Stabilisierung von organischen Materialien. Die Erfindung betrifft zudem ein entsprechend durch Einarbeitung eines spezifischen Hydroxyzimtsäuresalzes stabilisiertes organisches Material sowie ein Verfahren zur Stabilisierung von organischen Materialien. Daneben wird ein spezifisches Aluminiumsalz einer Hydoxyzimtsäure beschrieben, das sich als organischer Stabilisator eignet. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine Stabilisator- Zusammensetzung, die ein entsprechendes Hydroxyzimtsäuresalz beinhaltet.

Verwendung von Hydroxyzimtsäuresalzen zur Stabilisierung von organischen Materialien, stabilisiertes organisches Material, Verfahren zur Stabilisierung von organischen Materialien, spezifische Stabilisatoren sowie Stabilisatorzusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von spezifischen Hydroyzimtsäuresalzen zur Stabilisierung von organischen Materialien. Die Erfindung betrifft zudem ein entsprechend durch Einarbeitung eines spezifischen Hydroxyzimtsäuresalzes stabilisiertes organisches Material sowie ein Verfahren zur Stabilisierung von organischen Materialien. Daneben wird ein

spezifisches Aluminiumsalz einer Hydoxyzimtsäure beschrieben, das sich als organischer Stabilisator eignet. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine Stabilisator-Zusammensetzung, die ein entsprechendes Hydroxyzimtsäuresalz beinhaltet.

Organische Materialien wie Kunststoffe unterliegen Alterungsvorgängen, die letztendlich zu einem Verlust der erwünschten Eigenschaften wie z.B. der mechanischen Kennwerte führen. Dieser Autoxidation genannte Vorgang führt ausgehend von radikalischen Kettenspaltungen durch mechanochemische Prozesse oder durch UV-Strahlung in Gegenwart von Sauerstoff zu Veränderungen der Polymerkette, wie z.B. im Molekulargewicht oder der Bildung neuer chemischer Gruppen. Um diese Alterung zu verhindern oder zumindest zu verzögern werden deshalb Stabilisatoren eingesetzt. Wichtige Vertreter von Stabilisatoren sind Antioxidantien, die mit den bei der Autoxidation gebildeten Radikalen interferieren und damit den Abbauprozess unterbrechen. Man unterscheidet im Allgemeinen zwischen primären Antioxidantien, die direkt mit sauerstoffhaltigen freien Radikalen oder C-Radikalen reagieren können und sekundären Antioxidantien, die mit intermediär gebildeten Hydroperoxiden reagieren (s. C. Kröhnke et al. Antioxidants in Ullmann´s encyclopedia of industrial chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2015). Typische Vertreter von primären Antioxidantien sind beispielsweise phenolische Antioxidantien, Amine aber auch Lactone. Klassen von sekundären Antioxidantien sind Phosphorverbindungen wie z.B. Phosphite und Phosphonite, aber auch Organo-Schwefelverbindungen wie z.B. Thioester und Disulfide. Üblicherweise werden in der Praxis häufig primäre und sekundäre Antioxidantien kombiniert, was zu einer synergistischen Wirkung führt.

In zunehmendem Maße werden Kunststoffe aus fossilen Rohstoffen wie Erdöl oder Erdgas durch Kunststoffe auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen gewonnen über biochemische Prozesse ergänzt bzw. ersetzt. Die Frage der Nachhaltigkeit stellt sich dann auch für die dafür (und für Kunststoffe aus fossilen Rohstoffen) eingesetzten primären und sekundären Antioxidantien. Es besteht daher der Bedarf an Stabilisatoren basierend auf nachwachsenden und verfügbaren Rohstoffen mit hoher Wirksamkeit, niedriger Flüchtigkeit und Kompatibilität mit polymeren Substraten.

Grundsätzlich sind primäre Antioxidantien aus nachwachsenden Rohstoffen bekannt, die auch vereinzelt in Kunststoffen eingesetzt werden. Ein typisches Beispiel sind Tocopherole (Vitamin E). Tocopherole weisen wie übliche Antioxidantien eine sterisch gehinderte Phenolstruktur auf und können allein oder in Kombination mit sekundären Antioxidantien eingesetzt werden (z.B. S. Al-Malaika, Macromol. Symp. 2001, 176, 107-117). Tocopherole können z.B. aus Naturstoffen wie z.B. Weizenkeimöl, Sonnenblumenöl oder Olivenöl isoliert werden.

Weitere bekannte in Kunststoffen antioxidativ wirkende Phenole sind z.B. Quercetin (B. Kirschweng et al., Eur. Pol. J. 2018, 103, 228-237), Dihydromyricetin (B. Kirschweng et al., Pol. Degr. Stab. 2016, 133, 192-200), Derivate der Rosmarinsäure (K. Doudin et al., Pol. Degr. Stab. 2016, 130, 126-134) oder auch Tannin (W.J. Grigsby et al., Polymers 2013, 5, 344-360).

Weiterhin sind auch Derivate der Ferulasäure (A.F. Reano et al., ACS Sustainable Chemistry and Engineering 4 (2015), 6562–6571) und der Caffeesäure (V. Ambrogi et al., Biomacromolecules 15 (2014), 302–310) bekannt.

Die meisten der natürlichen Phenole erfordern jedoch einen hohen Aufwand bei der Isolierung, der Aufreinigung oder der Herstellung von anwendbaren Folgeprodukten.

Ferulasäure und ihre Salze werden beispielsweise in der Kosmetikindustrie oder als pharmazeutischer Wirkstoffe eingesetzt (z.B. FR 2907338, CN 101181256, DE 1957433), die Herstellung der Salze ist grundsätzlich bekannt (z.B. AT 317184). In CN 107629310 werden Schichtverbindungen mit Lichtschutzmitteln synthetisiert, die als mögliche Lichtschutzmittel Natrium Cinnamat beispielhaft enthalten können und die in Kunststoffen oder Coatings eingesetzt werden können.

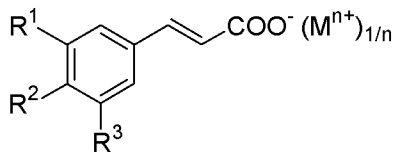
Weiterhin sind auch Esterderivate der Ferulasäure (A.F. Reano et al., ACS Sustainable Chemistry and Engineering 4 (2015), 6562–6571, A.F. Reano et al., ACS Sustainable Chemistry and Engineering 3 (2015), 3486-3496), Oligomere und Polymere der Ferulasäure (US 2016257846) und der Caffeesäure (V.

Ambrogi et al. Biomacromolecules 15 (2014), 302–310) bekannt. Diese Derivate werden jedoch verhältnismäßig aufwändig durch enzymatische Synthesen hergestellt. Ebenfalls bekannte Ferulasäurederivate in Form von Esterverbindungen sind Isosorbidester (US20070189990) und Cholestanylester (WO2018153917).

Ausgehend hiervon war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, nachhaltige Antioxidantien für organische Materialien insbesondere Polymere auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen mit hoher Wirksamkeit, hoher Thermostabilität und geringer Flüchtigkeit zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird bezüglich der Verwendung einer in Patentanspruch 1 definierten Verbindung der allgemeinen Formel I zur Stabilisierung von organischen Materialien, insbesondere gegen oxidativen, thermischen und/oder actinischen Abbau gelöst. Des Weiteren wird die Aufgabe mit einem organischen Material gemäß Patentanspruch 11 gelöst. Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Stabilisierung von organischen Materialien, wie in Patentanspruch 14 angegeben. Spezifische Zimtsäuresalze, die als Stabilisatoren Verwendung finden, sind in Patentanspruch 15 definiert. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine Stabilisator-Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 16. Die jeweiligen abhängigen Patentansprüche stellen dabei vorteilhafte Weiterbildungen dar.

Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung somit die Verwendung einer Verbindung oder Mischungen mehrerer Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I



Formel I

wobei

R^1, R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy, linearen oder verzweigten Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und Wasserstoff, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1, R^2 und R^3 ein Hydroxyrest ist,

M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen, und
n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,
zur Stabilisierung von organischen Materialien, insbesondere gegen oxidativen, thermischen und/oder actinischen Abbau.

Erfindungsgemäß werden Kosmetika nicht zu den organischen Materialien gezählt.

Erfindungsgemäß wird somit ein Metallsalz einer Hydroxyzimtsäure, bei der zumindest eine Phenolgruppe eine sterische Hinderung aufweist, als Stabilisator eingesetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel I als Stabilisatoren wirken und auf Basis nachwachsender Rohstoffe eine hohe Wirksamkeit, Umweltfreundlichkeit und eine günstige Kostenstruktur aufweisen.

Eine bevorzugte Ausführungsform sieht vor, dass die Erfindung die Stabilisierung von Kunststoffen, Beschichtungen, Schmiermitteln, Hydraulikölen, Motorenölen, Turbinenölen, Getriebeölen, Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Chemikalien oder Monomeren betrifft. Beispielsweise Kunststoffe in Form von Spritzgussteilen, Folien oder Filmen, Schäumen, Fasern, Kabeln und Rohren, Profilen, Hohlkörpern, Bändchen, Membranen, wie z.B. Geomembranen, oder Klebstoffen, die über Extrusion, Spritzguss, Blasformen, Kalandrieren, Pressverfahren, Spinnprozesse, Rotomoulding hergestellt werden z.B. für die Elektro- und Elektronikindustrie, Bauindustrie, Transportindustrie (Auto, Flugzeug, Schiff, Bahn), für medizinische Anwendungen, für Haushalts- und Elektrogeräte, Fahrzeugteile, Konsumartikel, Verpackungen, Möbel, Textilien. Ein weiterer Einsatzbereich sind Lacke, Farben und Beschichtungen (Coatings) sowie die Stabilisierung von Ölen und Fetten.

Eine bevorzugte Ausführungsform sieht vor, dass

die Reste R^1, R^2 und R^3 jeweils ein Hydroxyrest,

zwei der Reste R^1, R^2 und R^3 ein Hydroxyrest und einer der Reste R^1, R^2 und R^3 Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 6

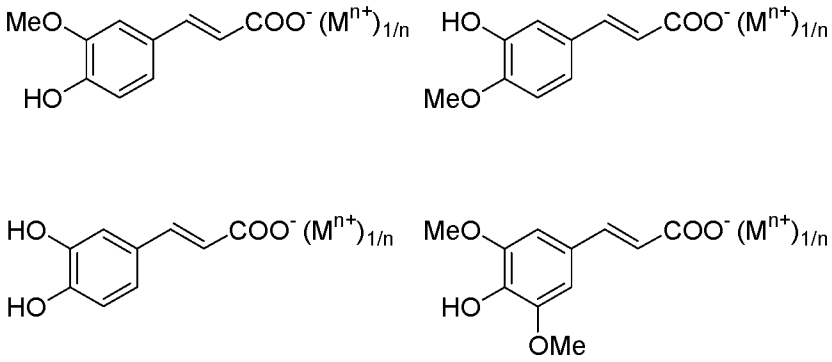
Kohlenstoffatomen,

einer der Reste R^1, R^2 und R^3 ein Hydroxyrest und zwei der Reste R^1, R^2 und R^3 eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder

je einer der Reste R^1, R^2 und R^3 ein Hydroxyrest, eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und Wasserstoff

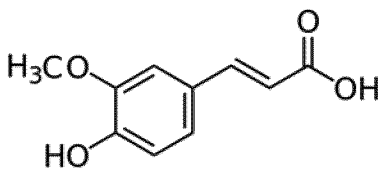
darstellen.

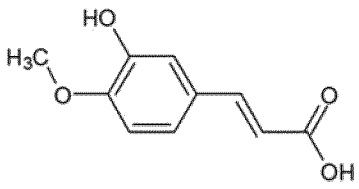
Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Verbindung gemäß allgemeiner Formel I ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den nachfolgenden Verbindungen:

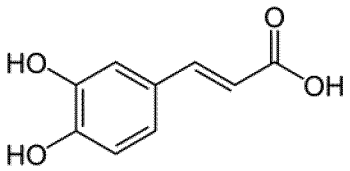


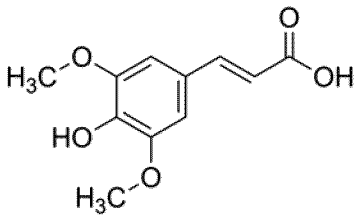
wobei M und n wie voranstehend definiert sind.

Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform leiten sich die erfindungsgemäß verwendeten Hydroxyzimtsäuresalze somit von den nachfolgenden Hydroxyzimtsäuren ab:

a) Ferulasäure 

b) Isoferulasäure 

c) Kaffeesäure 

d) Sinapinsäure 

Insbesondere sind die Metalle M dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Aluminium und Zink

Bevorzugte Alkalimetalle sind hierbei Lithium, Natrium und Kalium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Bevorzugte Erdalkalimetalle sind insbesondere Magnesium und Calcium.

Eine weiter bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht vor, dass die Verbindung gemäß allgemeiner Formel I oder im Falle einer Mischung mehrerer Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I die Gesamtheit aller Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I zu einem Gewichtsanteil von 0,01 bis 10,00 Gew.-%, bevorzugt von 0,02 bis 5,00 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 2,00 Gew.-% im organischen Material enthalten ist.

Insbesondere eignet sich die vorliegende Erfindung zur Stabilisierung von thermoplastischen, elastomeren oder duromeren Polymeren. Thermoplastische und duromere Polymere sind beispielsweise:

a) Polymeren aus Olefinen oder Diolefinen wie z.B. Polyethylen (LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE, MDPE, HDPE, UHMWPE), Metallocen-PE (m-PE), Polypropylen, Polyisobutylen, Poly-4-methyl-penten-1, Polybutadien, Polyisopren, wie z.B. auch Naturkautschuk (NR), Polycycloocten, Polyalkylen-Kohlenmonoxid-Copolymere, sowie Copolymere in Form von statistischen oder Blockstrukturen wie z.B. Polypropylen-Polyethylen (EP), EPM oder EPDM mit z.B. 5-Ethyliden-2-Norbornen als Comonomer, Ethylen-Vinylacetat (EVA), Ethylen-Acrylester, wie z.B. Ethylen-Butylacrylat, Ethylen-Acrylsäure und deren Salze (Ionomere), sowie

Terpolymere wie z.B. Ethylen-Acrylsäure-Glycidyl(meth)acrylat, Pfropfpolymere wie z.B. Polypropylen-graft-Maleinsäureanhydrid, Polypropylen-graft-Acrylsäure, Polyethylen-graft-Acrylsäure, Polyethylen-Polybutylacrylat-graft-Maleinsäureanhydrid sowie Blends wie z.B. LDPE/LLDPE oder auch langkettenverzweigte Polypropylen-Copolymere die mit alpha-Olefinen als Comonomere hergestellt werden wie z.B. mit 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen oder 1-Octadecen

b) Polystyrol, Polymethylstyrol, Poly-alpha-methylstyrol, Polyvinylnaphthalin, Polyvinylbiphenyl, Polyvinyltoluol, Styrol-Butadien (SB), Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol (SEBS), Styrol-Ethylen-Propylen-Styrol, Styrol-Isopren, Styrol-Isopren-Styrol (SIS), Styrol-butadien-acrylnitril (ABS), Styrol-acrylnitril (SAN), Styrol-acrylnitril-acrylat (ASA), Styrol-Ethylen, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Polymere einschl. entsprechender Pfropfcopolymere wie z.B. Styrol auf Butadien, Maleinsäureanhydrid auf SBS oder SEBS, sowie Pfropfcopolymere aus Methylmethacrylat, Styrol-Butadien und ABS (MABS), sowie hydrierte Polystyrol-Derivate wie z.B. Polyvinylcyclohexan

c) halogenenthaltenden Polymeren wie z.B. Polyvinylchlorid (PVC), Polychlorpren und Polyvinylidenchlorid (PVDC), Copolymere aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid oder aus Vinylchlorid und Vinylacetat, chloriertes Polyethylen, Polyvinylidenfluorid, Epichlorhydrin-Homo und Copolymere insbes. mit Ethylenoxid (ECO)

d) Polymeren von ungesättigten Estern wie z.B. Polyacrylate und Polymethacrylate wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polybutylacrylat, Polylaurylacrylat, Polystearylacrylat, Polyglycidylacrylat, Polyglycidylmethacrylat, Polyacrylnitril, Polyacrylamide, Copolymere wie z.B. Polyacrylnitril-Polyalkylacrylat,

e) Polymeren aus ungesättigten Alkoholen und Derivaten, wie z.B. Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin

f) Polyacetalen, wie z.B. Polyoxymethylen (POM) oder Copolymere mit z.B. Butanal,

g) Polyphenylenoxiden und Blends mit Polystyrol oder Polyamiden,

h) Polymeren von cyclischen Ethern wie z.B. Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran,

i) Polyurethanen, aus hydroxyterminierten Polyethern oder Polyestern und aromatischen oder aliphatischen Isocyanaten wie z.B. 2,4- oder 2,6 Toluylendiisocyanat oder Methylendiphenyldiisocyanat insbesondere auch lineare Polyurethane (TPU), Polyharnstoffen,

j) Polyamiden wie z.B. Polyamid-6, 6.6, 6.10, 4.6, 4.10, 6.12, 10.10, 10.12, 12.12, Polyamid 11, Polyamid 12 sowie (teil-)aromatische Polyamide wie z.B. Polyphthalamide, z.B. hergestellt aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und aliphatischen Diaminen wie z.B. Hexamethylendiamin oder m-Xylylendiamin oder aus aliphatischen Dicarbonsäuren wie z.B. Adipinsäure oder Sebazinsäure und aromatischen Diaminen wie z.B. 1,4- oder 1,3- Diaminobenzol, Blends von unterschiedlichen Polyamiden wie z.B. PA-6 und PA 6.6 bzw. Blends von Polyamiden und Polyolefinen wie z.B. PA/PP

k) Polyimiden, Polyamid-imiden, Polyetherimiden, Polyesterimiden, Poly-(ether)ketonen, Polysulfonen, Polyethersulfonen, Polyarylsulfonen, Polyphenylensulfiden, Polybenzimidazolen, Polyhydantoinen,

l) Polyestern aus aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und Diolen oder aus Hydroxy-Carbonsäuren wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polypropylenterephthalat (PTT), Polyethylennaphthylat (PEN), Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxynaphthalat, Polymilchsäure (PLA), Polyhydroxybutyrat (PHB), Polyhydroxyvalerat (PHV), Polyethylensuccinat, Polytetramethylensuccinat, Polycaprolacton

m) Polycarbonaten, Polyestercarbonaten, sowie Blends wie z.B. PC/ABS, PC/PBT, PC/PET/PBT, PC/PA

n) Cellulosederivaten wie z.B. Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat,

o) Epoxidharzen, bestehend aus di- oder polyfunktionellen Epoxidverbindungen in Kombination mit z.B. Härtern auf der Basis von Aminen, Anhydriden, Dicyandiamid, Mercaptanen, Isocyanaten oder katalytisch wirkenden Härtern,

p) Phenolharzen wie z.B. Phenol-Formaldehyd-Harze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Melamin-Formaldehydharze,

q) ungesättigten Polyesterharzen aus ungesättigten Dicarbonsäuren und Diolen mit Vinylverbindungen z.B. Styrol, Alkydharze, Allylharze

r) Silikonen, z.B. auf der Basis von Dimethylsiloxanen, Methyl-Phenylsiloxanen oder Diphenylsiloxanen z.B. Vinylgruppen terminiert

s) sowie Mischungen, Kombinationen oder Blends aus zwei oder mehr der zuvor genannten Polymere.

Sofern es sich bei den unter a) bis r) angegebenen Polymeren um Copolymere handelt, können diese in Form von statistischen („random"), Block- oder „tapered" Strukturen vorliegen. Weiterhin können die genannten Polymeren in Form von linearen, verzweigten, sternförmigen oder hyperverzweigten Strukturen vorliegen.

Sofern es sich bei den unter a) bis r) angegebenen Polymeren um stereoreguläre Polymere handelt, können diese in Form von isotaktischen, stereotaktischen, aber auch ataktischen Formen oder als Stereoblockcopolymere vorliegen.

Weiterhin können die unter a) bis r) angegebenen Polymere sowohl amorphe als auch (teil-) kristalline Morphologien aufweisen.

Ggf. können die unter a) genannten Polyolefine auch vernetzt vorliegen, z.B. vernetztes Polyethylen, das dann als X-PE bezeichnet wird.

Weiterhin können die vorliegenden Verbindungen zur Stabilisierung von Kautschuken und Elastomeren eingesetzt werden. Hier kann es sich um Naturkautschuk (NR) oder synthetische Kautschukmaterialien wie z.B. NR (Natural Rubber), Chloropren (CR), Polybutadien (BR), Styrol-Butadien (SBR), Polyisopren (IR), Butylkautschuk (IIR), Nitrilkautschuk (NBR), hydrierter Nitrilkautschuk (HNBR), Polyester- oder Polyether-Urethan-Kautschuk, Silikonkautschuk handeln.

Außer um Neuware kann es sich bei den Kunststoffen um rezyklierte Kunststoffe z. B. aus Industriesammlungen wie z.B. Produktionsabfälle oder um Kunststoffe aus Haushalts- oder Wertstoffsammlungen handeln.

Bevorzugt sind als Kunststoffe thermoplastische Kunststoffe und insbesondere Kunststoffe, die in Verpackungen wie z.B. Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden, insbesondere Polyolefine, Polystyrol, Polyester und Polyamide. Ganz besonders bevorzugt sind Polypropylen Homo- und Copolymere, sowie Polyethylen in Form von LDPE, LLDPE, HDPE, MDPE, VLDPE und Polyethylenterephthalat (PET), Homo- und Copolymere.

Weiterhin insbesondere bevorzugt sind aliphatische Polyester aus nachwachsenden Rohstoffen, die im Wesentlichen aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, aus Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen hergestellt werden. wie z.B. Polymilchsäure (PLA), Polyglycolsäure (PGA), Polyhydroxybuttersäure (PHB), Polyhydroxyvaleriansäure (PHV), Polyethyelnsuccinat (PESu) Polybutylensuccinat (PBS), Polyethylenadipat Poly(butylensuccinat-co-adipat) (PBSA) oder Polycaprolacton (PCL).

Die Kunststoffe können erfindungsgemäß insbesondere in Form von Spritzgussteilen, Folien oder Filmen, Schäumen, Fasern, Kabeln und Rohren, Profilen, Hohlkörper, Bändchen, Membranen, wie z.B. Geomembranen, oder Klebstoffen, die über Extrusion, Spritzguss, Blasformen, Kalandrieren,

Pressverfahren, Spinnprozesse, Rotomoulding hergestellt werden z.B. für die Elektro- und Elektronikindustrie, Bauindustrie, Transportindustrie (Auto, Flugzeug, Schiff, Bahn), für medizinische Anwendungen, für Haushalts- und Elektrogeräte, Fahrzeugteile, Konsumartikel, Verpackungen, Möbel, Textilien vorliegen. Ein weiterer Einsatzbereich sind Lacke, Farben und Beschichtungen (Coatings) sowie die Stabilisierung von Ölen und Fetten..

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung zeichnet sich dadurch aus, dass der Kunststoff mindestens ein weiterer Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus primären und/oder sekundären Antioxidantien, insbesondere primären und/oder sekundären Antioxidantien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphiten, Phosphoniten, Thiolen, phenolischen Antioxidantien, sterisch gehinderten Aminen, Hydroxylaminen sowie Mischungen oder Kombinationen hiervon, UV-Absorbern, Lichtstabilisatoren, Hydroxylamin basierten Stabilisatoren, Benzofuranon basierten Stabilisatoren, Nukleierungsmitteln, Schlagzähigkeitsverbesserern, Weichmachern, Gleitmitteln, Rheologiemodifikatoren, Kettenverlängerern, Verarbeitungshilfsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, optischen Aufhellern, antimikrobiellen Wirkstoffen, Antistatika, Slipmitteln, Antiblockmitteln, Kopplungsmitteln, Dispergiermitteln, Kompatibilisatoren, Sauerstofffängern, Säurefängern, Costabilisatoren, Markierungsmitteln sowie Antifoggingmitteln bei der Verwendung dem Kunststoff zugesetzt wird und/oder enthält.

<u>Geeignete primäre Antioxidantien (A)</u> sind phenolische Antioxidantien, Amine und Lactone

<u>Geeignete synthetische phenolische Antioxidantien</u> sind beispielsweise:

Alkylierte Monophenole, wie z.B. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, 2-*tert*-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder verzweigte Nonylphenole, wie z.B. 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1‘-methylundec-1‘-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1‘-

methylheptadec-1‘-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1‘-methyltridec-1‘-yl)phenol und Mischungen hiervon;

Alkylthiomethylphenole, wie z.B. 2,4-Dioctylthiomethyl-6-*tert*-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol;

Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, wie z.B. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methyoxyphenol, 2,5-Di-*tert*-butylhydrochinon, 2,5-Di-*tert*-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-*tert*-butylhydrochinon, 2,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxylphenyl)adipat;

Tocopherole, wie z.B. α-, β-, γ-, δ-Tocopherol und Mischungen aus diesen (Vitamin E);

Hydroxylierte Thiodiphenylether, wie z.B. 2,2‘-Thiobis(6-*tert*-butyl-4-methyl-phenol), 2,2‘-Thiobis(4-octylphenol), 4,4‘-Thiobis(6-*tert*-butyl-3-methyl-phenol), 4,4‘-Thiobis(6-*tert*-butyl-2-methylphenol), 4,4‘-Thiobis(3,6-di-*sec*-amylphenol), 4,4‘-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid;

Alkylidenbisphenole, wie z.B. 2,2’Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol), 2,2‘-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-ethylphenol), 2,2‘-Methylenbis[4-methyl-6-(α-methylcyclohexyl)phenol], 2,2‘-Methylenbis(4-methyl-6-cyclhexylphenol), 2,2‘-Methylenbis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2‘-Methylenbis(4,6-di-*tert*-butylphenol), 2,2‘-Ethylidenbis(4,6-di-*tert*-butylphenol), 2,2‘-Ethylidenbis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphenol), 2,2‘-Methylenbis[6-(α-methylbenzyl)-4-nonyl-phenol], 2,2‘-Methylenbis[6-(α,α-dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4‘-Methylenbis(2,6-di-*tert*-butylphenol, 4,4‘-Methylenbis(6-*tert*-butyl-2-methyl-phenol), 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-*tert*-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3‘-*tert*-butyl-4‘-hydroxyphenyl)butyrat], Bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclo-pentadien, Bis[2-(3‘-*tert*-butyl-2‘-hydroxy-5‘-methylbenzyl)-6-*tert*-butyl-4-methylphenyl]terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-

Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan;

O-, N- und S-Benzyl-Verbindungen, wie z.B. 3,5,3‘,5‘-Tetra-*tert*-butyl-4,4‘-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercapto-acetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylmercaptoacetat, Tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)amin, Bis(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethyl-benzyl)dithioterephthalat, Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, Iso-octyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat;

Hydroxybenzylierte Malonate, wie z.B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)malonat, Dioctadecyl-2-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-methyl-benzyl)malonat, Didodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-benzyl)malonat, Bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat;

Aromatische Hydroxybenzylverbindungen, wie z.B. 1,3,5-Tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-benzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-benzyl)phenol;

Triazinverbindungen, wie z.B. 2,4-Bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroyphenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat;

Benzylphosphonate, wie z.B. Dimethyl-2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonat, Dietyhl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Di-octadecyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-*tert*-

butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, das Calciumsalz des Monoethylesters der 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure;

Acylaminophenole, wie z.B. 4-Hydroxylauranilid, 4-Hydroxystearanilid, Octyl-N-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamat;

Ester der β-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z.B. Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan;

Ester der β-(5-*tert*-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z.B. Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan, 3,9-Bis[2-{3-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy}-1,1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan;

Ester der β-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z.B. Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythritol, Tris-(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan;

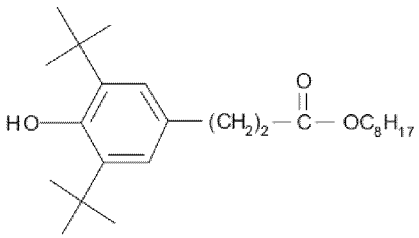
Ester der (3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)essigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z.B. Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythritol,

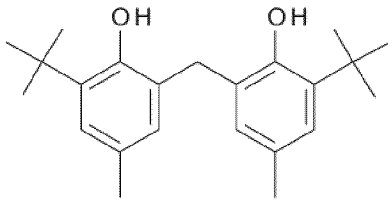
Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan;

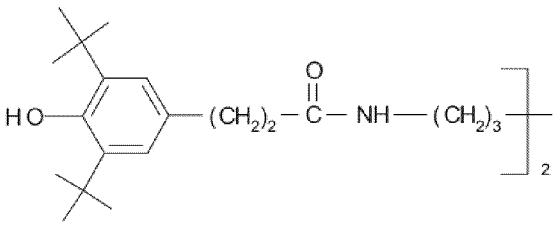
Amide der β-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazid, N,N'-Bis[2-(3-[3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyloxy)ethyl]oxamid (Naugard®XL-1, vertrieben durch Uniroyal);

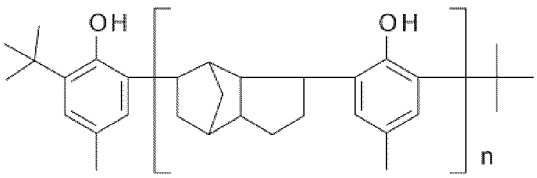
Ascorbinsäure (Vitamin C).

<u>Besonders bevorzugte phenolische Antioxidantien</u> sind die folgenden Strukturen:

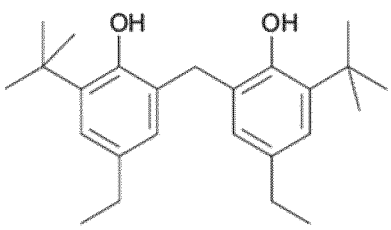


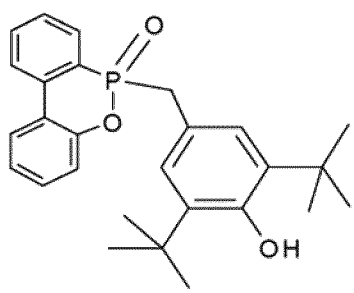


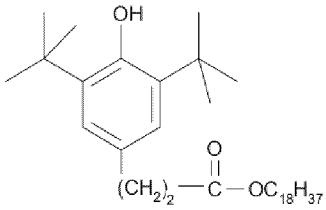


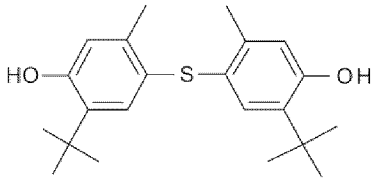


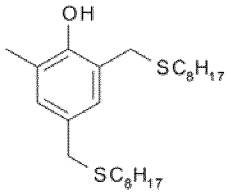
mit n= 2... bis 10...

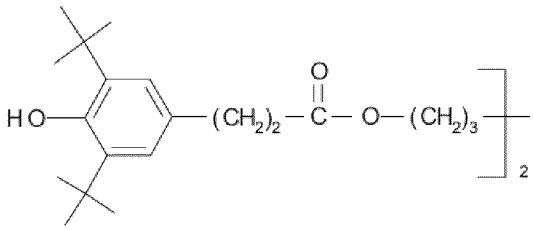


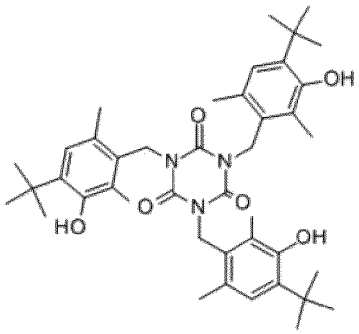


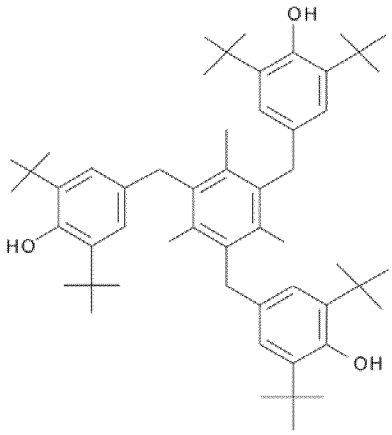


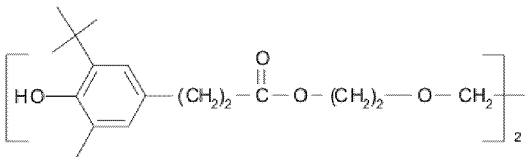


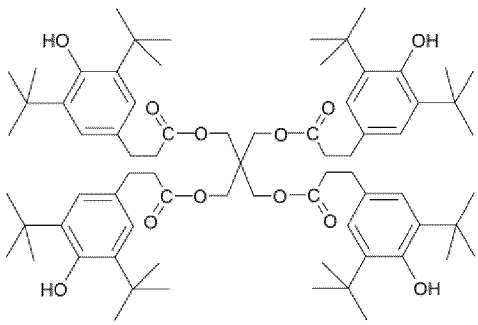


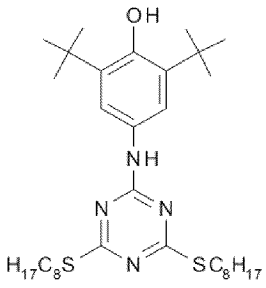


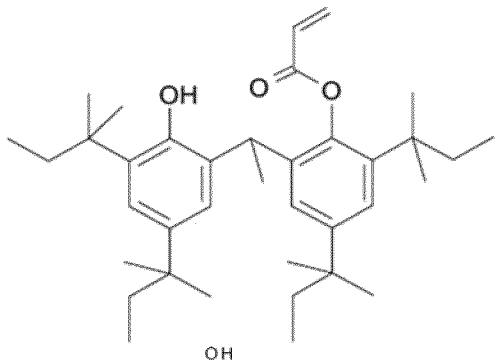


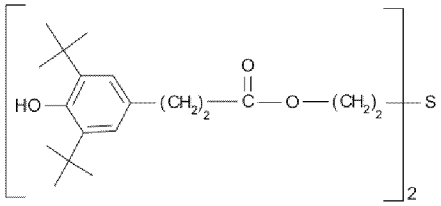


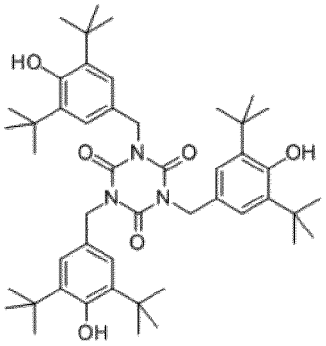


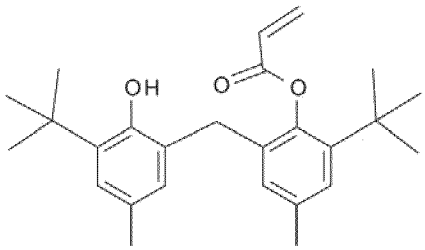


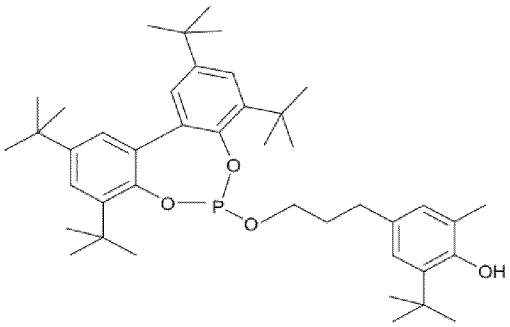


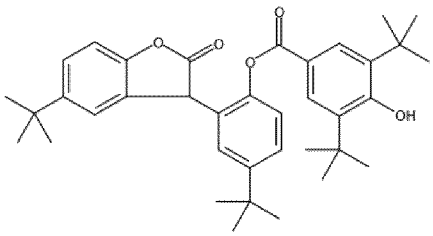


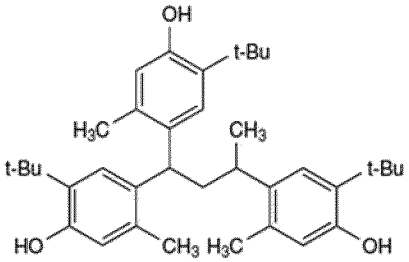


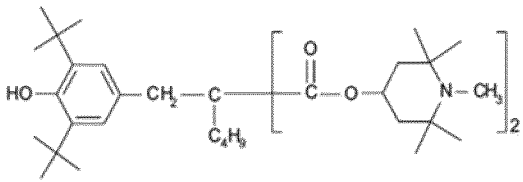


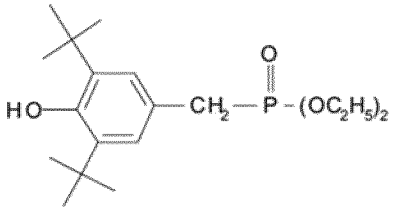


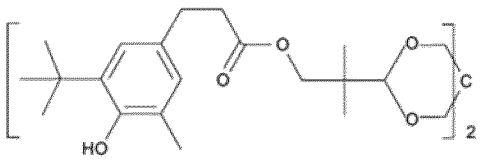


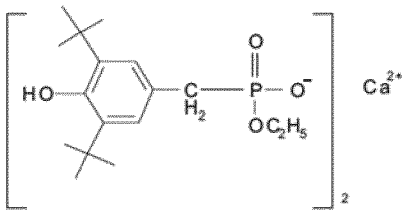












Ganz besonders bevorzugte phenolische Antioxidantien sind Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat und Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

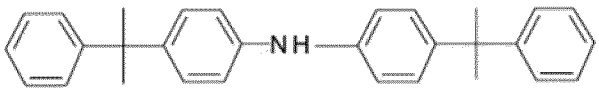
Weitere besonders bevorzugte phenolische Antioxidantien basieren auf nachwachsenden Rohstoffen wie z. B. Tocopherole (Vitamin E), Tocotrienole, Tocomonoenole, Carotenoide, Hydroxytyrosol, Flavonole wie z.B. Chrysin, Quercitin, Hesperidin, Neohesperidin, Naringin, Morin, Kaempferol, Fisetin, Anthocyane, wie z.B. Delphinidin und Malvidin, Curcumin, Carnosolsäure, Carnosol, Rosmarinsäure und Resveratrol.

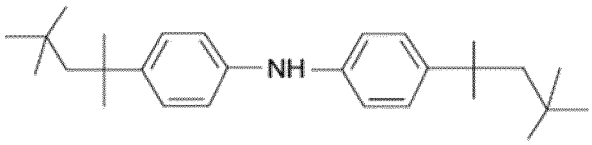
Geeignete aminische Antioxidantien sind beispielsweise:
N,N‘-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N’-Di-*sec*-butyl-p-phenylendiamin, N,N’-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N‘-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N‘-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N‘-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N‘-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N‘-Bis(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N‘-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N‘-phenyl-p-phenylen-diamin, N-(1-Methylheptyl)-N‘-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N‘-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluolsulfamoyl)diphenylamin, N,N‘-Dimethyl-N,N‘-di-*sec*-butyl-p-phenylen-diamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p‘-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Bis(4-methoxy-phenyl)amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylaminomethyl-phenol, 2,4‘-Di-aminodiphenylmethan, 4,4‘-Diaminodiphenylmethan, N,N,N‘,N‘-Tetra-methyl-4,4‘-diaminodiphenylmethan, 1,2-Bis[(2-methyl-phenyl)amino]ethan, 1,2-Bis(phenylamino)propan, (o-Tolyl)biguanid, Bis[4-(1‘,3‘-dimethylbutyl)-phenyl]amin, *tert*-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten *tert*-Butyl/*tert*-Octyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten *tert*-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-

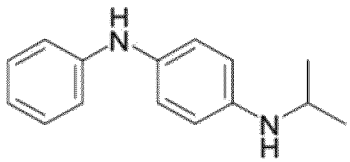
benzothiazin, Phenothiazin, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten *tert*-Butyl/*tert*-Octylphenothiazinen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten *tert*-Octylphenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N‘,N‘-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en sowie Mischungen oder Kombinationen hiervon.

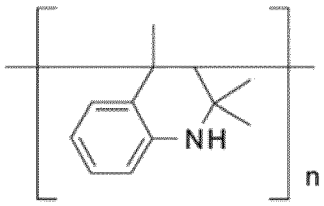
Bevorzugte aminische Antioxidantien sind: N,N‘-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N’-Di-*sec*-butyl-p-phenylendiamin, N,N’-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N‘-Bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N‘-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N‘-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N‘-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N‘-Bis(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N‘-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N‘-phenyl-p-phenylen-diamin, N-(1-Methylheptyl)-N‘-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N‘-phenyl-p-phenylendiamin

Besonders bevorzugte aminische Antioxidantien sind die Strukturen:





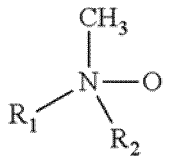




mit n= 3 bis 100

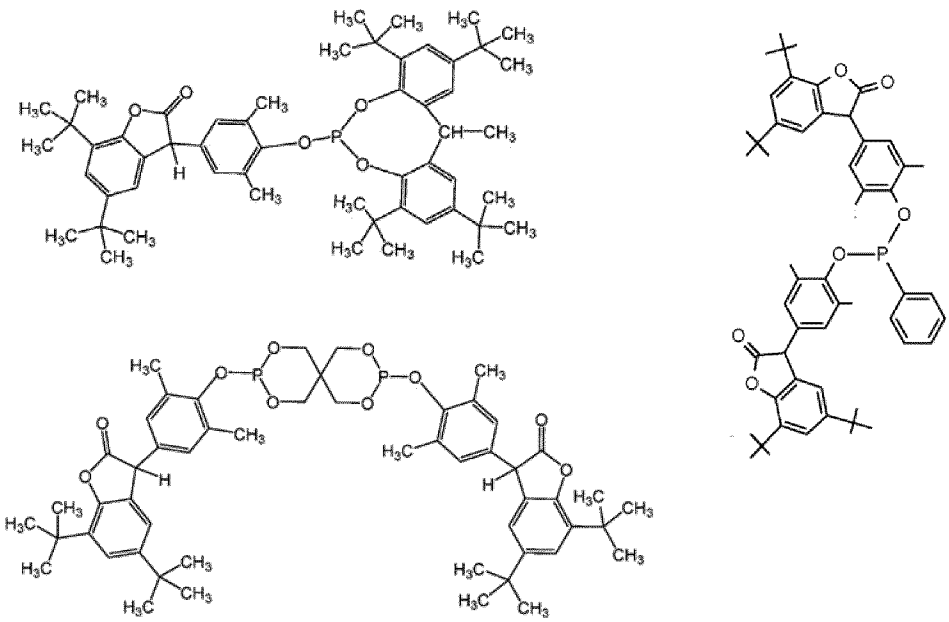
Weitere bevorzugte aminische Antioxidantien sind Hydroxylamine bzw. N-

oxide (Nitrone), wie z.B. N,N-Dialkylhydroxylamine, N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Distearylhydroxylamin, N-Benzyl-α-phenylnitron, N-Octadecyl-α-hexadecylnitron, sowie Genox EP (SI Group) gemäß der Formel:



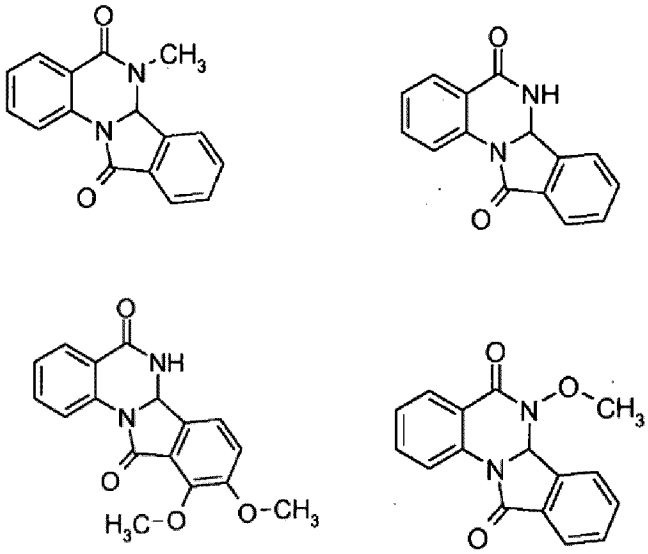
$R_1, R_2 = C_{14}$-C_{24} alkyl

Geeignete Lactone sind Benzofuranone und Indolinone wie z.B. 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, 3-(3,4-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(2,3-di- methylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on sowie Lactone, die zusätzlich Phosphitgruppen beinhalten wie z.B.



Eine weitere geeignete Gruppe von Antioxidantien sind Isoindolo[2,1-

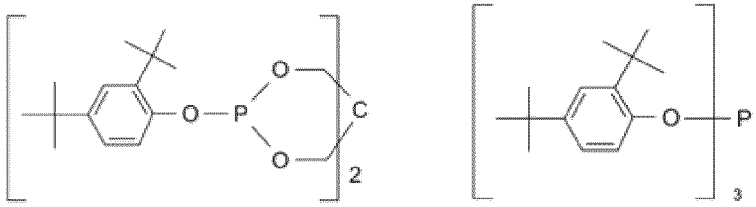
A]chinazoline wie z.B.

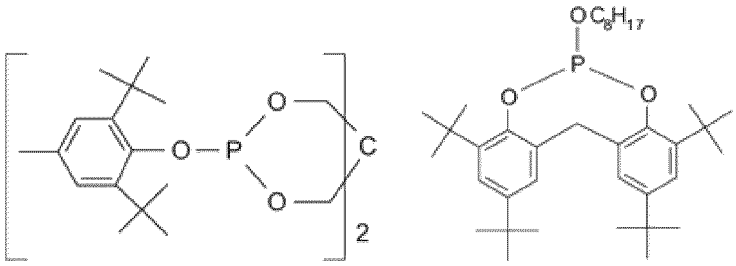


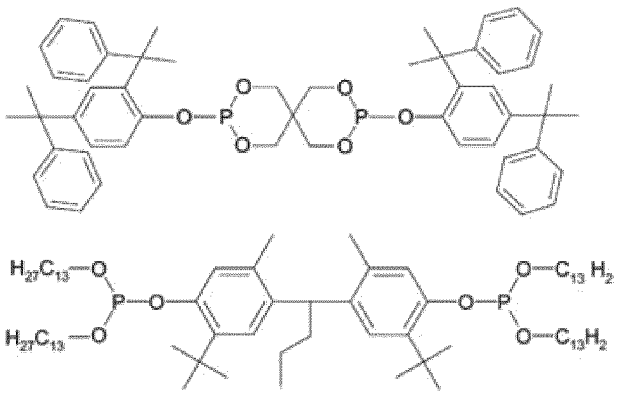
Geeignete sekundäre Antioxidantien sind insbesondere Phosphite oder Phosphonite wie z.B.

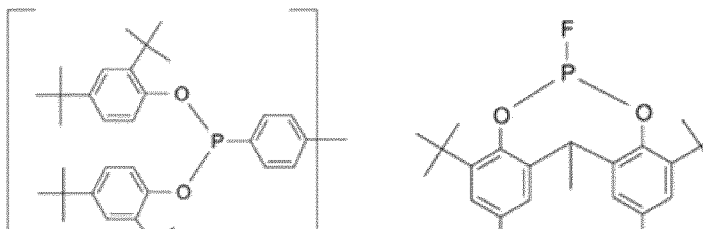
Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Tri(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphite, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-*tert*-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-cumylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Diisodecyloxypentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4,6-tris(*tert*-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Tristearylsorbitoltriphosphit, Tetrakis(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 6-Fluoro-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12-methyl-dibenz-[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 2,2'2''-Nitrilo[triethyltris(3,3'',5,5'-tetra-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], 2-Ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl))phosphit, 5-Butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphiran.

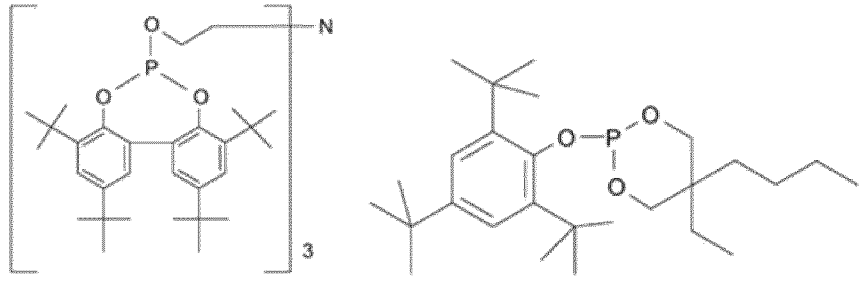
Besonders bevorzugte Phosphite/Phosphonite sind:

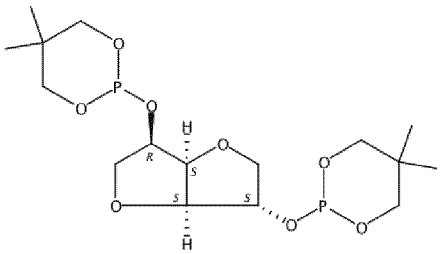


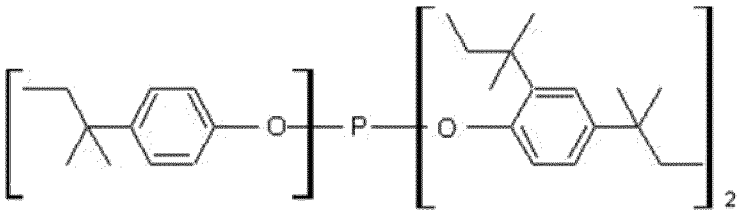


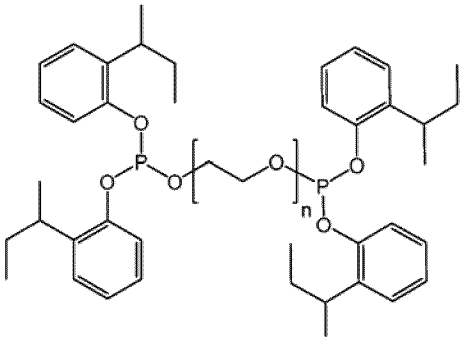


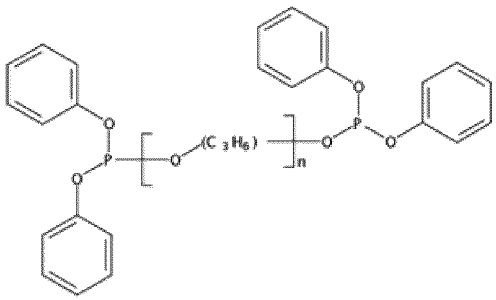


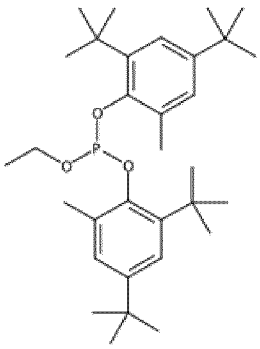


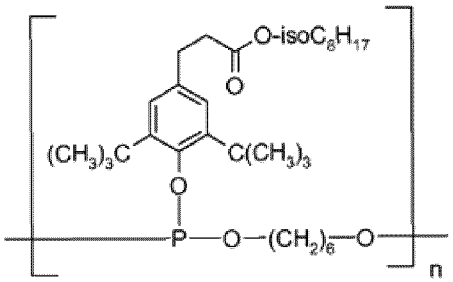






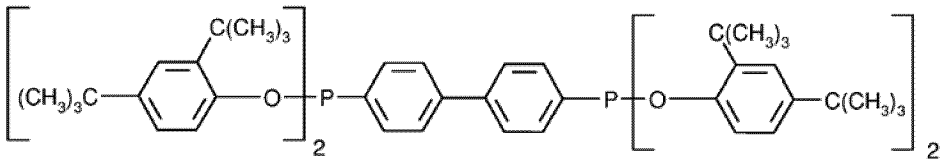






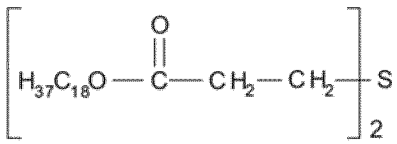
wobei n= 3-100 bedeutet.

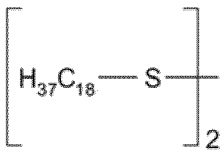
Ein bevorzugtes Phosphonit ist:

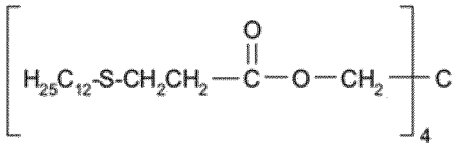


Ganz besonders bevorzugt wird das Phosphit Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit als sekundäres Antioxidans verwendet.

Geeignete sekundäre Antioxidantien sind weiterhin Organo-Schwefelverbindungen wie z.B. Sulfide und Disulfide z.B. Distearylthiodipropionat, Dilaurylthiodipropionat; Ditridecyldithiopropionat, Ditetradecylthiodipropionat, 3-(Dodecylthio)-1,1'-[2,2-bis[[3-(dodecylthio)-1-oxopropoxy]methyl]-1,3-propandiyl]propansäureester. Bevorzugt sind die folgenden Strukturen:





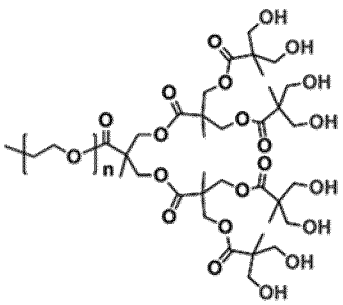


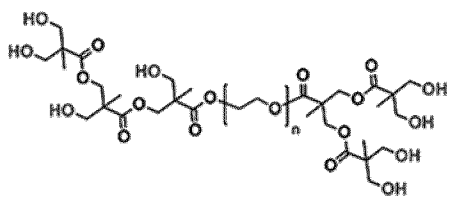
Weitere geeignete Organoschwefelverbindungen sind schwefelhaltige Aminosäuren insbesondere Cystein, Cystin oder Methionin.

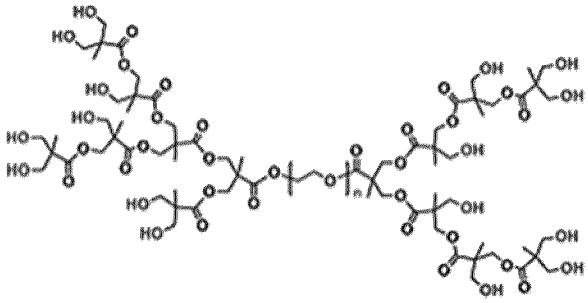
Geeignete Säurefänger („Antiacids“) sind Salze von ein, zwei, drei oder vierwertigen Metallen, vorzugsweise Alkali-, Erdalkalimetalle, Aluminium oder Zink, insbesondere gebildet mit Fettsäuren, wie z.B. Calciumstearat, Magnesiumstearat, Zinkstearat, Aluminiumstearat, Calciumlaurat, Calciumbehenat, Calciumlactat, Calciumstearoyl-2-lactat. Weitere Klassen

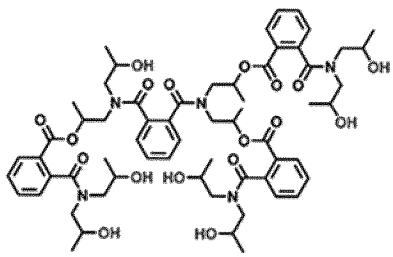
geeigneter Säurefänger sind Hydrotalcite, insbesondere synthetische Hydrotalcite auf Aluminium-, Magnesium- und Zinkbasis, Hydrocalumite, Zeolithe, Erdalkalioxide, insbesondere Calciumoxid und Magnesiumoxid sowie Zinkoxid, Erdalkalicarbonate, insbesondere Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat und Dolomit sowie Hydroxide, insbesondere Brucit (Magnesiumhydroxid),

Geeignete Costabilisatoren sind weiterhin Polyole insbesondere Alditole oder Cyclitole. Polyole sind z.B. Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, kurzkettige Polyetherpolyole oder kurzkettige Polyesterpolyole, sowie hyperverzweigte Polymere/Oligomere oder Dendrimere mit Alkoholgruppen z.B.









Vorzugsweise wird das mindestens eine Alditol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Threit, Erythrit, Galactit, Mannit, Ribit, Sorbit, Xylit, Arabit, Isomalt, Lactit, Maltit, Altritol, Iditol, Maltotritol und hydrierte Oligo- und Polysaccharide mit Polyol-Endgruppen und Mischungen hiervon. Besonders bevorzugt ist das mindestens eine bevorzugte Alditol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Erythrit, Mannit, Isomalt, Maltit und Mischungen hiervon.

Beispiele für weitere geeignete Zuckeralkohole sind Heptitole und Octitole: meso-glycero-allo-Heptitol, D-glycero-D-altro-Heptitol, D-glycero-D-manno-Heptitol, meso-glycero-gulo-Heptitol, D-glycero-D-galacto-Heptitol (Perseitol), D-glycero-D-gluco-Heptitol, L-glycero-D-gluco Heptitol, D-erythro-L-galacto-Octitol, D-threo-L-galacto-Octitol

Insbesondere kann das mindestens eine Cyclitol ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Inositol (myo, scyllo-, D-chiro-, L-chiro-, muco-, neo-, allo-, epi- und cis-Inosit), 1,2,3,4-tetrahydroxycyclohexan, 1,2,3,4,5-pentahydroxycyclohexan, Quercitol, Viscumitol, Bornesitol, Conduritol, Ononitol, Pinitol, Pinpollitol, Quebrachitol, Ciceritol, Chinasäure, Shikimisäure und Valienol, bevorzugt ist dabei myo-Inosit (myo-Inositol).

Geeignete Lichtstabilisatoren sind beispielsweise Verbindungen auf der Basis von 2-(2´-Hydroxyphenyl)benzotriazolen, 2-Hydroxybenzophenonen, Estern von Benzoesäuren, Acrylaten, Oxamiden und 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-Triazinen.

Geeignete 2-(2´-Hydroxyphenyl)benzotriazole sind beispielsweise 2-(2'-Hydroxy-5'methylphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-*tert*-butyl-2'-hydroxy-phenyl)benzotriazol, 2-(5'-*tert*-Butyl-2'-hydroxy-phenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-*tert*-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-*sec*-Butyl-5'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-phenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-*tert*-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-*tert*-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-*tert*-Butyl-5'-[2-(2-ethyl-hexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-*tert*-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-*tert*-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-*tert*-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-*tert*-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)benzo-triazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3'-*tert*-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenylbenzotriazol, 2,2'-Methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das

Produkt der Umesterung von 2-[3'-*tert*-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R—CH_2CH_2—COO—CH_2CH_2-]$_2$, wobei R = 3'-*tert*-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl, 2-[2'-Hydroxy-3'-(α,α-dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]benzotriazol, 2-[2'-hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α-dimethylbenzyl)phenyl]benzotriazol.

Geeignete 2-Hydroxybenzophenone sind beispielsweise 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy- 4-Dodecyloxy, 4-Benzyloxy, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethyoxy-Derivate der 2-Hydroxybenzophenone.

Geeignete Acrylate sind beispielsweise Ethyl-α-cyano-β,β-diphenylacrylat, Isooctyl-α-cyano-β,β-diphenylacrylat, Methyl-α-carbomethoxycinnamat, Methyl-α-cyano-β-methyl-p-methoxycinnamat, Butyl-α-cyano-β-methyl-p-methoxycinnamat, Methyl-α-carbomethoxy-p-methoxycinnamat und N-(β-carbomethoxy-β-cyanovinyl)-2-methylindolin.

Geeignete Ester von Benzoesäuren sind beispielsweise 4-*tert*-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcinol, Bis(4-*tert*-butylbenzoyl)resorcinol, Benzoylresorcinol, 2,4-Di-*tert*-butylphenyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Methyl-4,6-di-*tert*-butylphenyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoat.

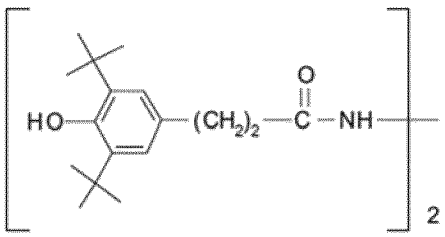
Geeignete Oxamide sind beispielsweise 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilid, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-oxamid, 2-Ethoxy-5-*tert*-butyl-2'-ethoxanilid und seine Mischungen mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-*tert*-butoxanilid, Mischungen von o- und p-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Mischungen von o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

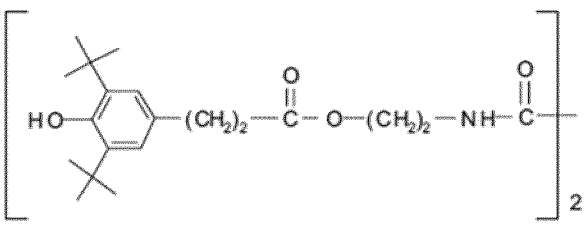
Geeignete 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-Triazine sind beispielsweise 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-

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

Geeignete Metalldeaktivatoren sind beispielsweise N,N'-Diphenyloxamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacoylbisphenylhydrazid, N,N'-Diacetyladipoyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)oxylyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)thiopropionyldihydrazid.

Besonders bevorzugt als Metalldaktivatoren sind:

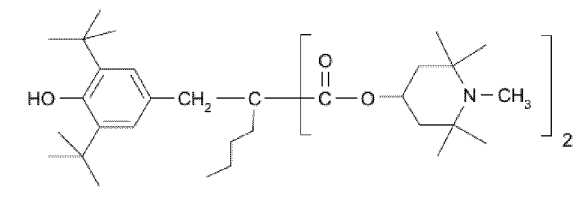


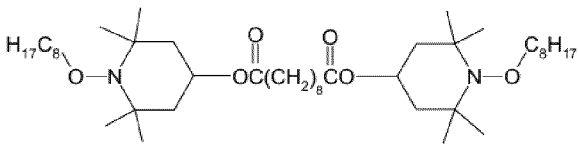


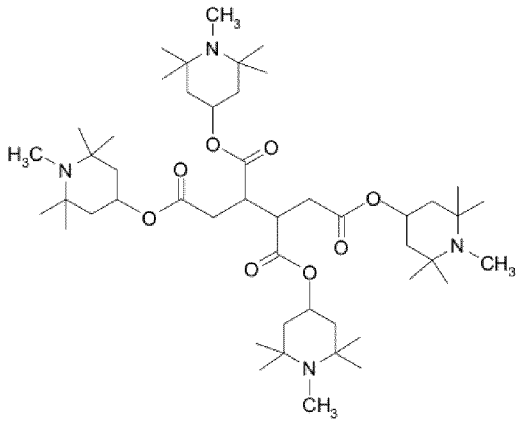
Geeignete gehinderte Amine sind beispielsweise 1,1-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebazat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebazat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensationsprodukt aus 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Succinsäure, lineare oder zyklische Kondensationsprodukte von N,N'-Bis(2 ,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-*tert*-Octylamino-2,6-di-chlor-1,3,5-triazin, Tris(2 ,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetat, Tetrakis(2 ,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, lineare oder zyklische Kondensationsprodukte aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexa-methylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin das Reaktions-produkt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]decan und Epichlorhydrin.

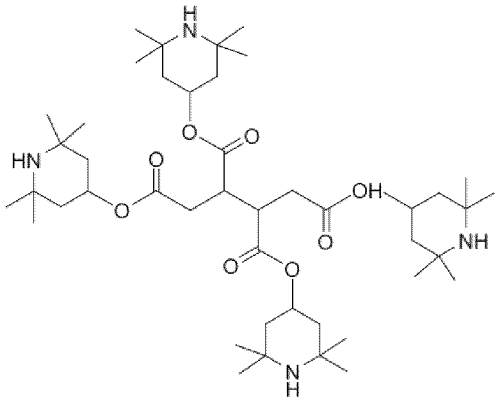
Umfasst in den oben angegebenen Strukturen sind dabei jeweils auch die sterisch gehinderten N-H, N-alkyl wie N-methyl oder N-octyl, die N-alkoxy-Derivate wie N-methoxy oder N-octyloxy, die Cycloalkylderivate wie N-cyclohexyloxy und die N-(2-hydroxy-2-methylpropoxy) Analoga.

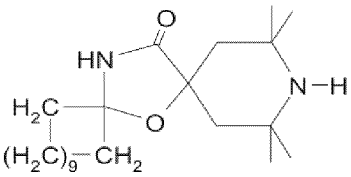
Bevorzugte gehinderte Amine weisen weiterhin die folgenden Strukturen auf:

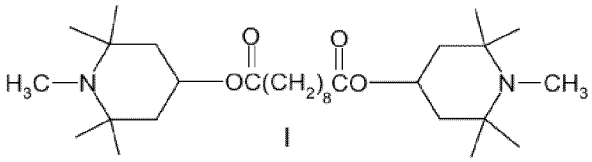




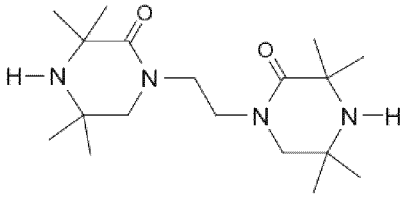


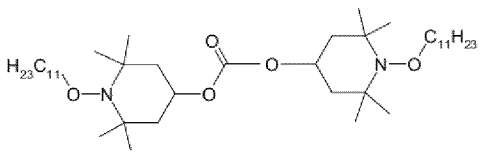


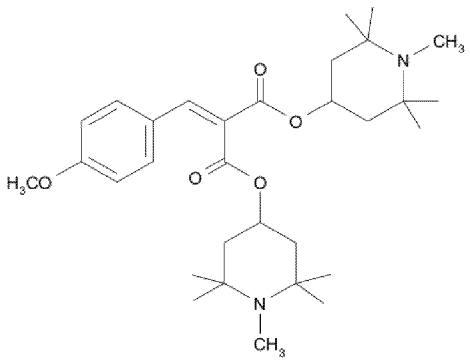


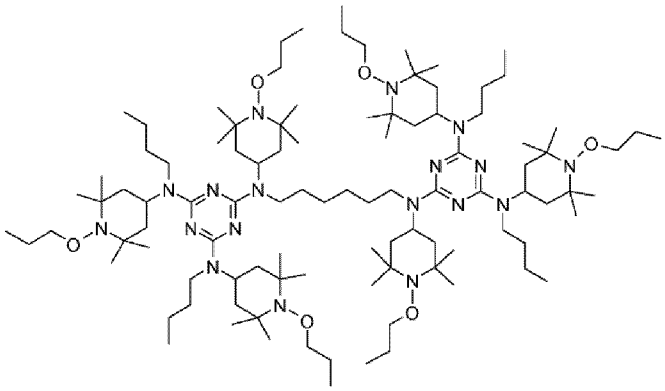


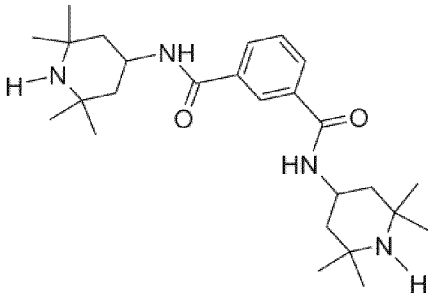
I

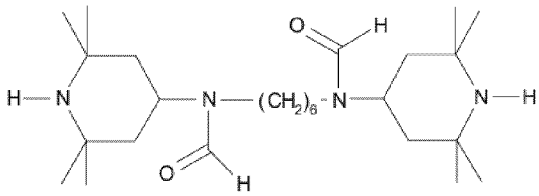


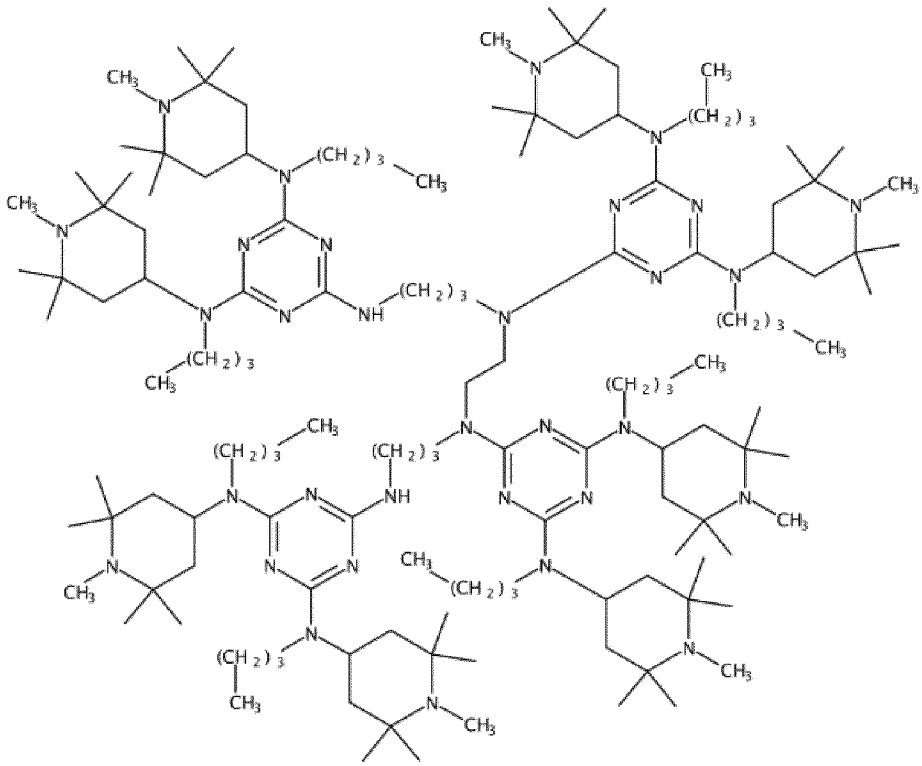


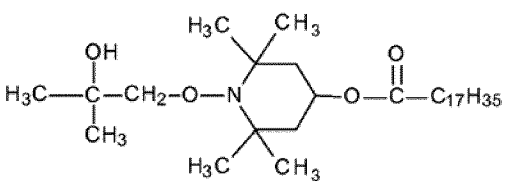


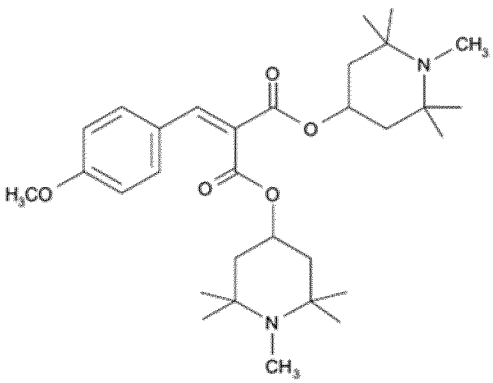


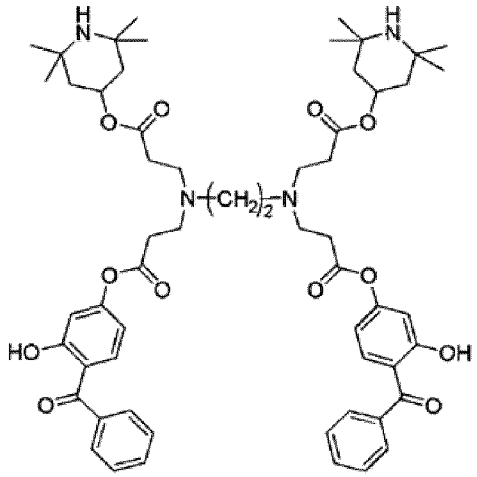


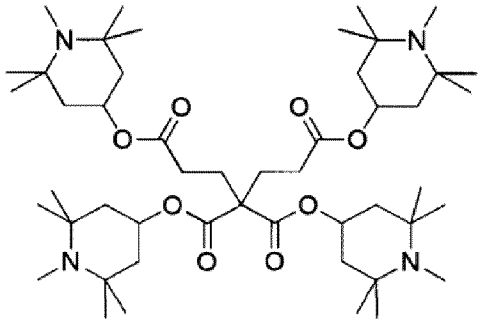




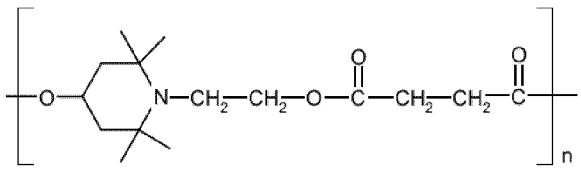


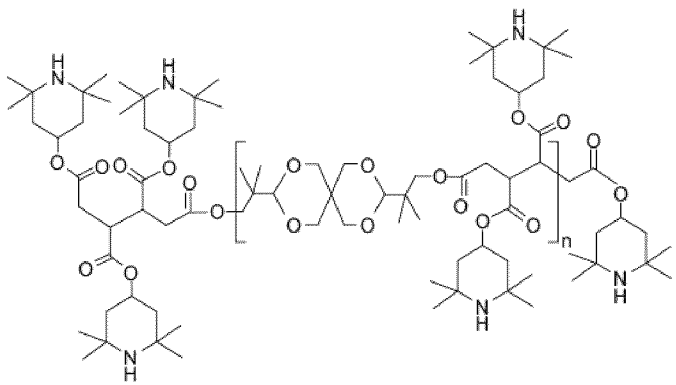


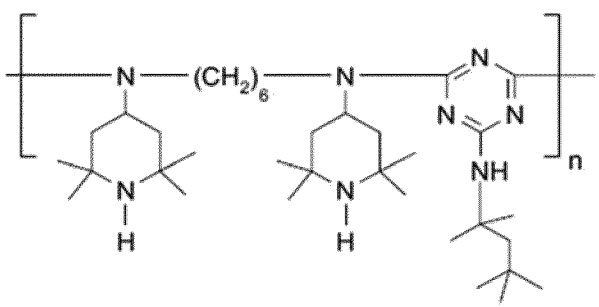


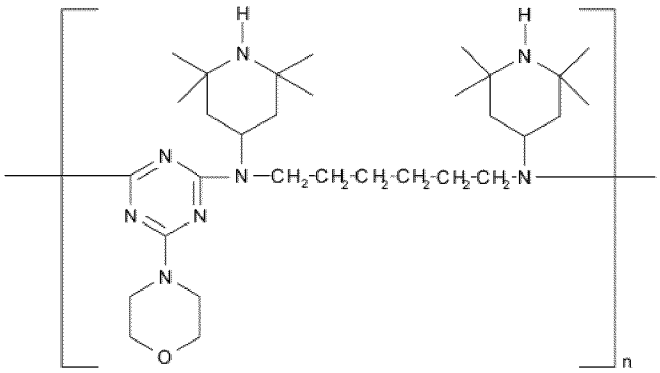


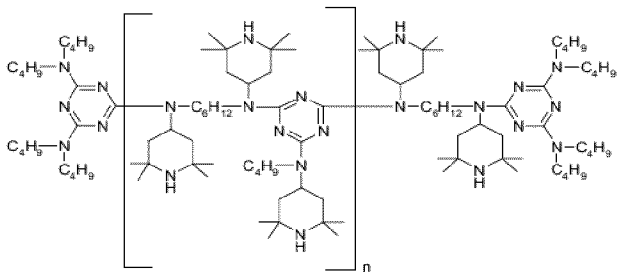
Bevorzugte oligomere und polymere gehinderte Amine weisen die folgenden Strukturen auf:

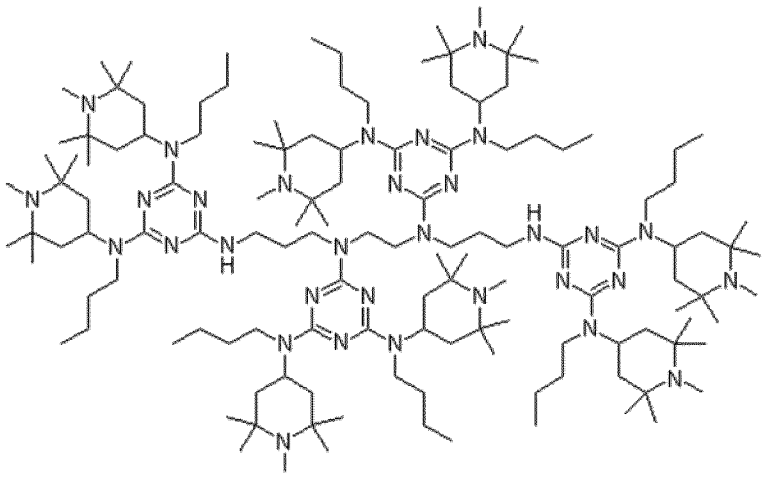


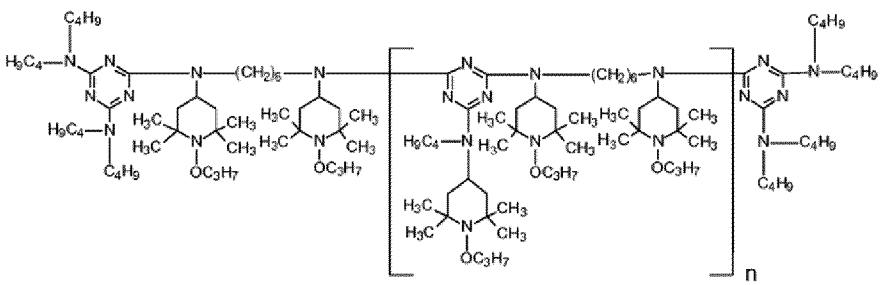


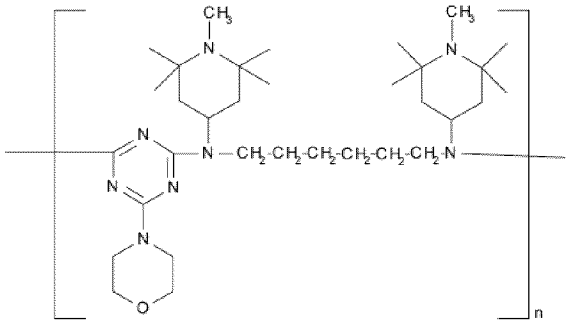


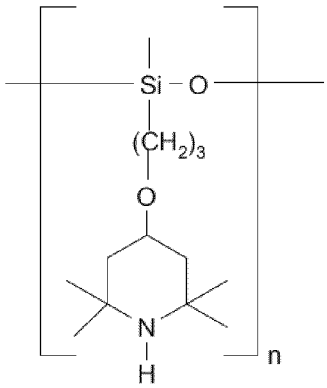


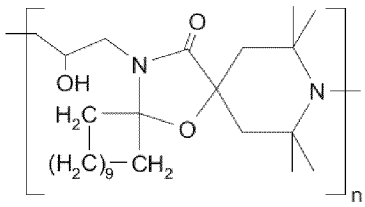


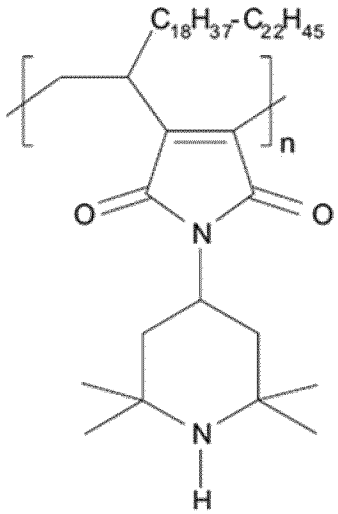






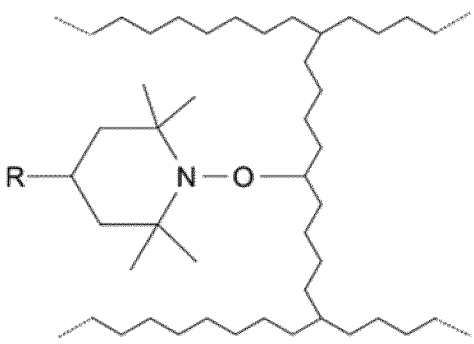






Bei den zuvor genannten Verbindungen bedeutet n jeweils 3 bis 100.

Ein weiterer geeigneter Lichtstabilisator ist Hostanox NOW (Hersteller: Clariant SE) mit der folgenden allgemeinen Struktur:



wobei R -O-C(O)-$C_{15}H_{31}$ oder –O-C(O)-$C_{17}H_{35}$ bedeutet.

Geeignete Dispergiermittel sind beispielsweise:

Polyacrylate, z.B. Copolymere mit langkettigen Seitengruppen, Polyacrylat-Blockcopolymere, Alkylamide: z.B. N,N'-1,2-Ethandiylbisoctadecanamid Sorbitanester, z.B. Monostearylsorbitanester, Titanate und Zirconate, reaktive Copolymere mit funktionellen Gruppen z. B. Polypropylen-co-Acrylsäure, Polypropylen-co-Maleinsäureanhydrid, Polyethylen-co-Glycidylmethacrylat, Polystyrol-alt-Maleinsäureanhydrid-Polysiloxane: z.B. Dimethylsilandiol-Ethylenoxid Copolymer, Polyphenylsiloxan Copolymer, Amphiphile Copolymere: z. B. Polyethylen-block-Polyethylenoxid, Dendrimere, z.B. hydroxylgruppenhaltige Dendrimere.

Geeignete Antinukleierungsmittel sind Azinfarbstoffe wie z.B. Nigrosin.

Geeignete Flammschutzmittel sind insbesondere

a) Anorganische Flammschutzmittel wie z.B. $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, AlO(OH), $MgCO_3$, Schichtsilikate wie z.B. Montmorillonit oder Sepiolit, nicht oder organisch modifiziert, Doppelsalze, wie z.B. Mg-Al-Silikate, POSS-(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) Verbindungen, Huntit, Hydromagnesit oder Halloysit sowie Sb_2O_3, Sb_2O_5, MoO_3, Zinkstannat, Zinkhydroxystannat,

b) Stickstoffhaltige Flammschutzmittel wie z.B. Melamin, Melem, Melam, Melon, Melaminderivate, Melaminkondensationsprodukte oder Melaminsalze, Benzoguanamin, Polyisocyanurate, Allantoin, Phosphacene, insbesondere Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melamin-Metall-Phosphate wie z.B. Melaminaluminiumphosphat, Melaminzinkphosphat, Melaminmagnesiumphosphat, sowie die entsprechenden Pyrophosphate und Polyphosphate, Poly-[2,4-(piperazin-1,4-yl)-6-(morpholin-4-yl)-1,3,5-triazin], Ammoniumpolyphosphat, Melaminborat, Melaminhydrobromid,

c) Radikalbildner, wie z. B. Alkoxyamine, Hydroxylaminester, Azoverbindungen, Triazenverbindungen, Disulfide, Polysulfide, Thiole,

Thiuramsulfide, Dithiocarbamate, Mercaptobenzthiazole Sulfenamide, Sulfenimide

d) Dicumyl oder Polycumyl, Hydroxyimide und deren Derivate wie z.B. Hydroxyimidester oder Hydroxyimidether

e) Phosphorhaltige Flammschutzmitteln wie z.B. roter Phosphor, Phosphate wie z.B. Resorcindiphosphat, Bisphenol-A-diphosphat und ihre Oligomere, Triphenylphosphat, Ethylendiamindiphosphat, Phosphinate wie z.B. Salze der hypophosphorigen Säure und Ihrer Derivate wie Alkylphosphinatsalzen z.B. Diethylphosphinataluminium oder Diethylphosphinat-Zink oder Aluminiumphosphinat, Aluminiumphosphit, Aluminiumphosphonat, Phosphonatester, oligomere und polymere Derivate der Methanphosphonsäure, 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphoryl-phenanthren-10-oxid (DOPO) und deren substituierte Verbindungen,

f) Halogenhaltige Flammschutzmittel auf Chlor- und Brombasis wie z.B. polybrominierte Diphenyloxide, wie z.B. Decabromdiphenyloxid, Tris(3-bromo-2,2-bis(bromomethyl)propyl-phosphat, Tris(tribromneopentyl)phosphat, Tetrabromphthalsäure, 1,2-Bis-(tribromphenoxy)ethan, Hexabromcyclododecan, bromiertes Diphenylethan, Tris-(2,3-dibrompropyl)isocyanurat, Ethylen-bis-(tetrabromophthalimid), Tetrabromo-bisphenol A, bromiertes Polystyrol, bromiertes Polybutadien bzw, Polystyrol-bromiertes Polybutadien-Copolymere, bromierter Polyphenylenether, bromiertes Epoxidharz, Polypentabrombenzylacrylat, ggf. in Kombination mit Sb_2O_3 und/oder Sb_2O_5,

g) Borate wie z.B. Zinkborat oder Calciumborat, ggf. auf Trägermaterial wie z.B. Silica

h) Schwefelhaltige Verbindungen wie z.B. elementarer Schwefel, Disulfide und Polysulfide, Thiuramsulfid, Dithiocarbamate, Mercaptobenzthiazol und Sulfenamide,

i) Antidrip-Mitteln wie z.B. Polytetrafluorethylen,

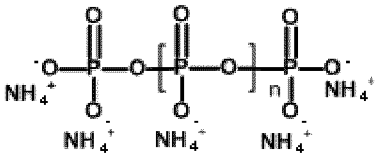
j) Siliciumhaltige Verbindungen wie z.B. Polyphenylsiloxane,

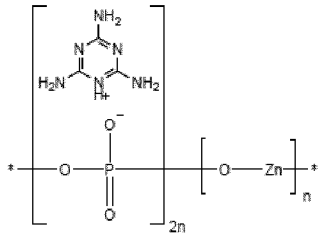
k) Kohlenstoffmodifikationen wie z.B. Carbon-Nanoröhren (CNT), Blähgraphit oder Graphen

l) sowie Kombinationen oder Mischungen hieraus.

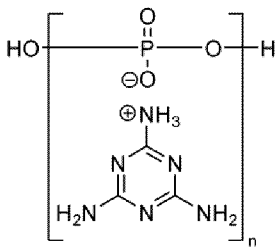
Ganz besonders bevorzugte Flammschutzmittel sind halogenfrei und sind die folgenden Verbindungen:

$Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$,

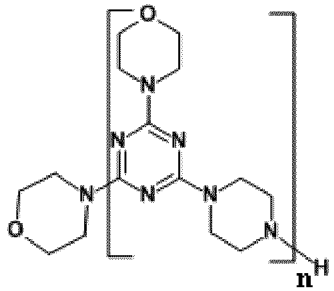




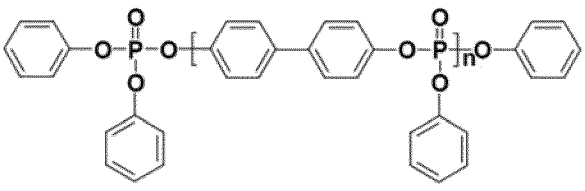
mit n= 2 bis 20



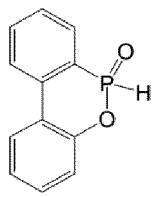
mit n= 2. bis 20

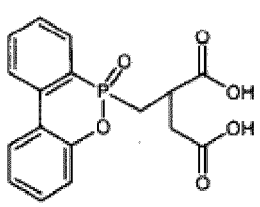


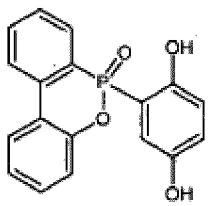
mit n= 3 bis 100

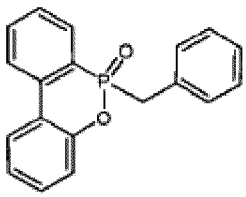


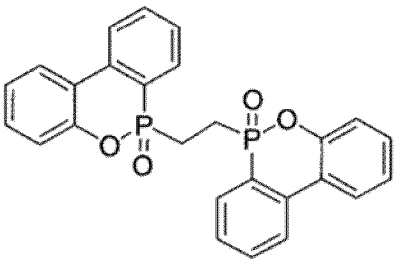
n=1-3

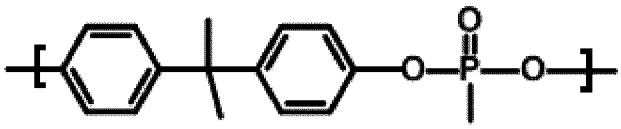


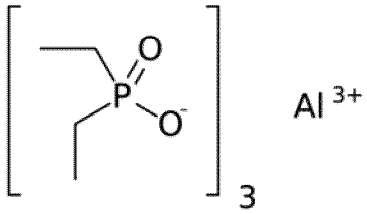


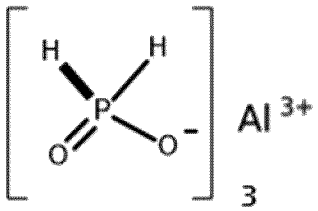


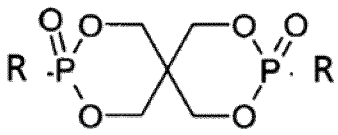


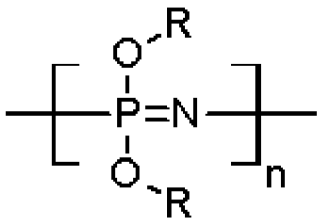




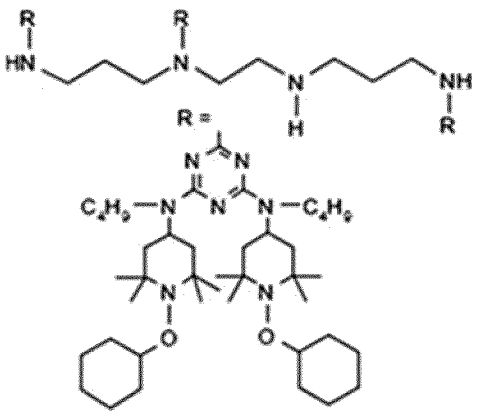


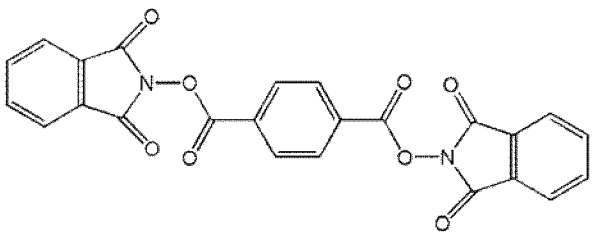


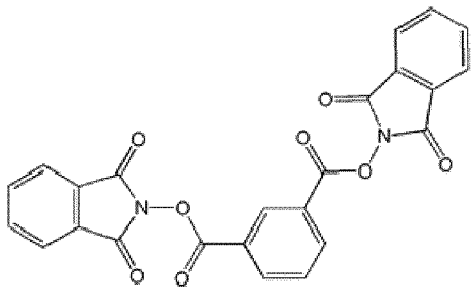




mit jeweils R= Alkyl, Phenyl und mit n= 3 bis 20





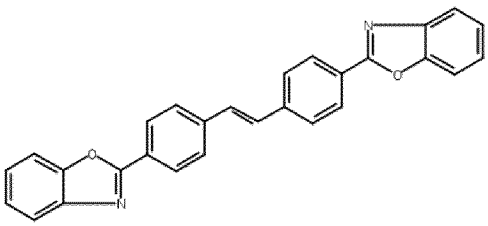


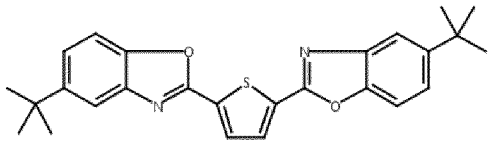
Geeignete Weichmacher sind beispielsweise Phthalsäureester, Adipinsäureester, Ester der Zitronensäure, Ester der 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, Trimellithsäureester, Isosorbidester, Phosphatester, Epoxide wie z.B. epoxidiertes Sojabohnenöl oder aliphatische Polyester.

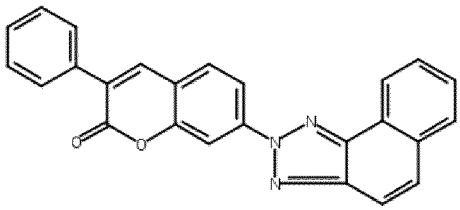
Geeignete Gleitmittel und Verarbeitungshilfsmittel sind beispielsweise Polyethylenwachse, Polypropylenwachse, Salze von Fettsäuren wie z.B. Calciumstearat, Zinkstearat oder Salze von Montanwachsen, Amidwachse wie z.B. Erucasäureamid oder Ölsäureamide, Fluorpolymere, Silikone oder Neoalkoxytitanate- und Zirkonate.

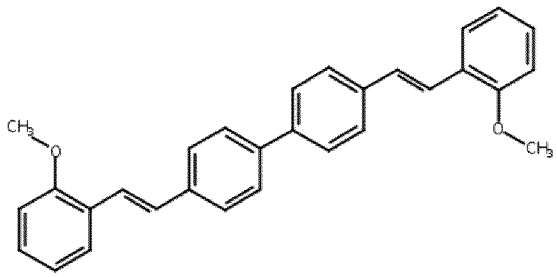
Geeignete Pigmente können anorganischer oder organischer Natur sein. Anorganische Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Eisenoxid, Ultramarin, Ruß, organische Pigmente sind beispielsweise Anthrachinone, Anthanthrone, Benzimidazolone, Chinacridone, Diketopyrrolopyrrole, Dioxazine, Indanthrone, Isoindolinone, Azo-Verbindungen, Perylene, Phthalocyanine oder Pyranthrone. Weitere geeignete Pigmente sind Effektpigmente auf Metallbasis oder Perlglanzpigmente auf Metalloxid-Basis.

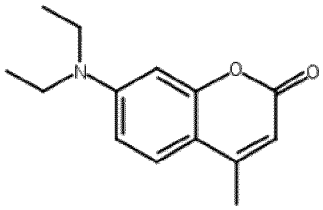
Geeignete optische Aufheller sind beispielsweise Bisbenzoxazole, Phenylcumarine oder Bis(styryl)biphenyle und insbesondere optische Aufheller der Formeln:



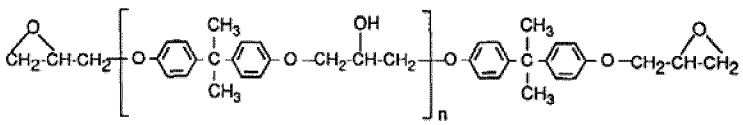




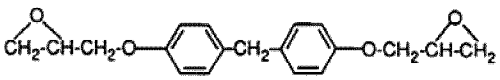


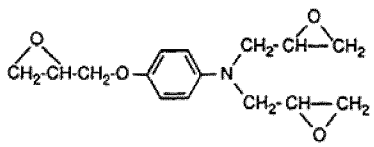


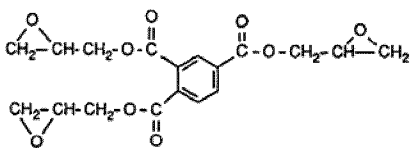
Geeignete Füllstoffdeaktivatoren sind beispielsweise Polysiloxane, Polyacrylate insbesondere Blockcopolymere wie Polymethacrylsäure-polyalkylenoxid oder Polyglycidyl(meth)acrylate und deren Copolymere z.B. mit Styrol sowie Epoxide z.B. der folgenden Strukturen:

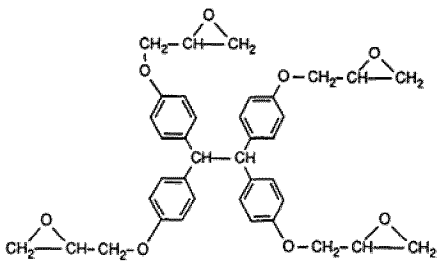


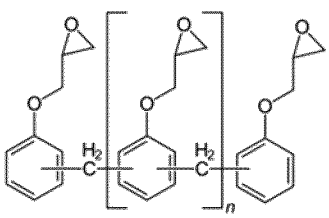
n = 1-10

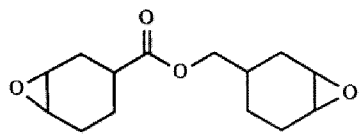




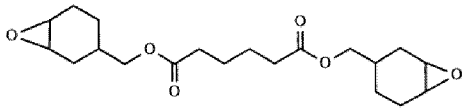


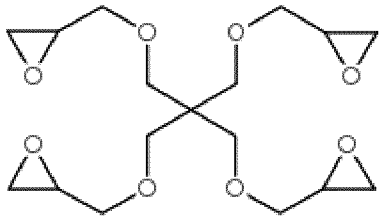






n = 1-10

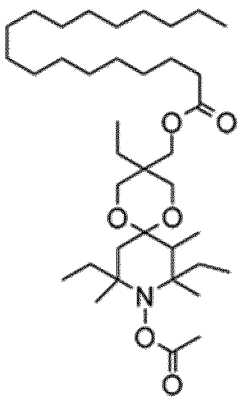


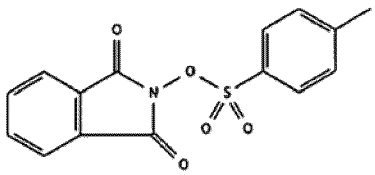


Geeignete Antistatika sind beispielsweise ethoxylierte Alkylamine, Fettsäureester, Alkylsulfonate und Polymere wie z.B. Polyetheramide.

Geeignete Antiozonantien sind die oben genannten Amine wie z.B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-*sec*-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylen-diamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin

Geeignete Rheologiemodifikatoren z.B. für die Herstellung von Controlled rheology Polypropylen (CR-PP) sind beispielsweise Peroxide, Alkoxyaminester, Oxyimidsulfonsäureester und insbesondere die folgenden Strukturen:





Geeignete Nukleierungsmittel sind Talkum, Alkali oder Erdalkalisalze von mono- und polyfunktionellen Carbonsäuren wie z. B. Benzoesäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, z.B. Natriumbenzoat, Zinkglycerolat, Aluminiumhydroxy-bis(4-*tert*-butyl)benzoat, 2,2´-Methylen-bis-(4,6-di-*tert*-butylphenyl)phosphat, sowie Trisamide und Diamide wie z.B. Trimesinsäuretricyclohexylamid, Trimesinsäuretri(4-methylcyclohexylamid), Trimesinsäure tri(tert.butylamid), N,N´,N´´-1,3,5-Benzoltriyltris(2,2-dimethyl-propanamid) oder 2,6-Naphthalindicarbosäuredicyclohexylamid.

Geeignete Additive zum Molekulargewichtsaufbau von Polykondensationspolymeren (Kettenverlängerer) sind Diepoxide, Bis-Oxazoline, Bis-Oxazolone, Bis-Oxazine, Diisocyanate, Dianhydride, Bis-Acyllactame, Bis-Maleimide, Dicyanate, Carbodiimide. Weitere geeignete Kettenverlängerer sind polymere Verbindungen wie z. B. Polystyrol-Polyacrylat-Polyglycidyl(meth)acrylat- Copolymere, Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Polyethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Geeignete Additive zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit sind beispielsweise die erwähnten Antistatika, Ruß und Kohlenstoffverbindungen wie Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Graphen, Metallpulver wie z.B. Kupferpulver und leitfähige Polymere wie bsp. Polypyrrole, Polyaniline und Polythiophene. Geignete Additive zur Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit sind beispielsweise Aluminumnitride und Bornitride.

Geeignete Infrarot-aktive Additive sind beispielsweise Aluminumsilikate, Hydrotalcite oder Farbstoffe wie Phthalocyanine oder Anthrachinone.

Geeignete Entformungshilfsmittel sind beispielsweise Silikone, Seifen und Wachse wie z.B. Montanwachse.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Additive zur Stabilisierung von Ölen, Fetten und chemischen Produkten eingesetzt werden. Handelt es sich bei den organischen Materialien um Öle und Fette, so können diese auf der Basis von Mineralölen, Pflanzenfetten oder Tierfetten sein oder auch Öle, Fette oder Wachse auf der Basis von z.B. synthetischen Estern. Pflanzliche Öle und Fette sind beispielsweise Palmöl, Olivenöl, Rapsöl, Leinöl, Sojabohnenöl, Sonnenblumenöl, Rizinusöl; Tierfette sind beispielsweise Fischöle oder Rindertalg. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können weiterhin als Stabilisatoren von Schmierstoffen, Hydraulikölen, Motorenölen, Turbinenölen, Getriebeölen Metallbearbeitungsflüssigkeiten oder als Schmierfette eingesetzt werden. Diese mineralischen oder synthetischen Schmierstoffe basieren vorwiegend auf Kohlenwasserstoffen. Bei chemischen Produkten handelt es sich z.B. zur Stabilisierung von Polyolen bei der Polyurethanherstellung oder

von Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylester oder Methacrylester für Transport und Lagerung.

Die Einarbeitung der oben beschriebenen Additive und ggf. der zusätzlichen Additive in den Kunststoff erfolgt durch übliche Verarbeitungsmethoden, wobei das Polymere aufgeschmolzen und mit der erfindungsgemäßen Additivzusammensetzung und den ggf. weiteren Zusätzen gemischt wird, vorzugsweise durch Mischer, Kneter oder Extruder. Als Verarbeitungsmaschinen bevorzugt sind Extruder wie z.B. Einschneckenextruder, Zweischneckenextruder, Planetwalzenextruder, Ringextruder, Co-Kneter, die vorzugsweise mit einer Vakuumentgasung ausgestattet sind. Die Verarbeitung kann dabei unter Luft oder ggf. unter Inertgasbedingungen erfolgen.

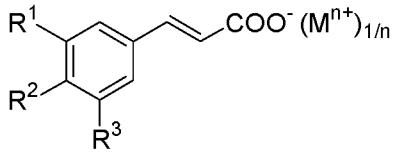
Weiterhin können die erfindungsgemäßen Additivzusammensetzungen in Form von sogenannten Masterbatchen oder Konzentraten, die beispielsweise 10-90 % der erfindungsgemäßen Stabilisatoren oder Zusammensetzungen in einem Polymeren enthalten, hergestellt und eingebracht werden.

Als mögliche Zusatzstoffe kommen insbesondere die voranstehend beschriebenen Zusatzstoffe infrage. Besonders bevorzugt sind hierbei beispielsweise sekundäre Antioxidantien, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphiten, Phosphoniten und Thiolen, Costabilisatoren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolen, Säurefängern sowie sterisch gehinderten Aminen bzw. Mischungen und Kombinationen hiervon.

Hierbei ist es insbesondere bevorzugt, wenn der mindestens eine Zusatzstoff in einer Menge von 0,01 bis 80 Gew.%, bevorzugt von 0,01 bis 9,99 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,01 bis 4,98 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,02 bis 2,00 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der mindestens einen Verbindung gemäß Formel I, des organischen Materials und des mindestens einen Zusatzstoffs, enthalten oder zugesetzt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft zudem ein organisches Material, insbesondere eine Kunststoffzusammensetzung, enthaltend mindestens eine

Verbindung gemäß allgemeiner Formel I oder eine Mischung mehrerer Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I als Stabilisator



Formel I

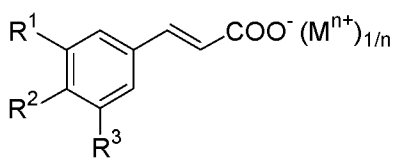
wobei R^1, R^2, R^3 M und n wie voranstehend definiert sind.

Sämtliche im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Verwendung beschriebenen vorteilhaften Ausführungsformen gelten uneingeschränkt ebenso für das organische Material.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das organische Material die nachfolgende Zusammensetzung auf:

0,01 bis 10,00 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7,50 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,02 bis 5,00 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,050 bis 2,00 Gew.-% einer Verbindung gemäß allgemeiner Formel I oder im Falle einer Mischung mehrerer Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I die Gesamtheit aller Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I

99,99 bis 10,00, bevorzugt 99,99 bis 90,00 Gew.-%, bevorzugt 99,89 bis 95,00 Gew.-%, besonders bevorzugt 99,90 bis 98,00 Gew.-% mindestens eines organischen Materials, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kunststoffen, Beschichtungen, Schmiermitteln, Hydraulikölen, Motorenölen, Turbinenölen, Getriebeölen, Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Chemikalien oder Monomeren, sowie

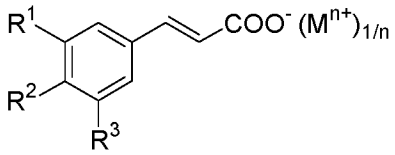


Formel I

0 bis 80,00 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 9,99 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,01 bis 4,98 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 2,00 Gew.-% mindestens eines Zusatzstoffs,

wobei sich die Bestandteile zu 100 Gew.-% addieren.

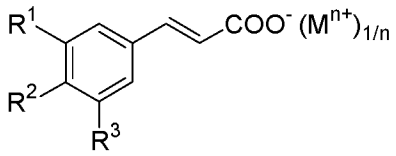
Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Stabilisierung von organischen Materialien, insbesondere gegen oxidativen, thermischen und/oder actinischen Abbau, bei dem eine Verbindung oder mehrere Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I



Formel I

wobei R^1, R^2, R^3 und M und n wie voranstehend definiert sind, in das organische Material eingearbeitet wird.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I



Formel I

wobei

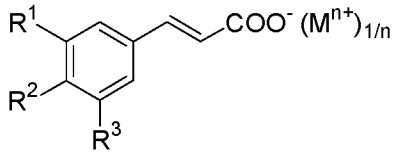
R^1, R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy, linearen oder verzweigten Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und Wasserstoff, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1, R^2 und R^3 ein Hydroxyrest ist, und

M Aluminium ist, und

n 3 ist.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Stabilisator-Zusammensetzung, umfassend oder bestehend aus

a) einer Verbindung oder Mischungen mehrerer Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I



Formel I

wobei R^1, R^2 und R^3, M und n wie voranstehend definiert sind (Komponente A), sowie

b) mindestens einem sekundären Antioxidans, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphiten, Phosphoniten oder Thiolen, mindestens einem Costabilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolen, Säurefängern oder sterisch gehinderten Aminen sowie Mischungen und Kombinationen hiervon (Komponente B).

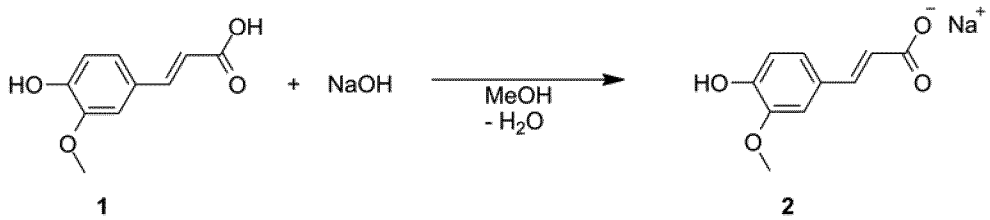
Hierbei ist es insbesondere von Vorteil, wenn in der Stabilisator-Zusammensetzung Komponente A und Komponente B in einem Gewichtsverhältnis von 100 : 1 bis 1: 100, bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 10, besonders bevorzugt von 4:1 bis 1:4 vorliegen.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsformen näher beleuchtet, ohne die vorliegende Erfindung auf die spezifischen Ausführungsbeispiele zu beschränken.

<u>Ausführungsbeispiele:</u>

A) Herstellung der erfindungsgemäßen Hydroxyzimtsäuresalze

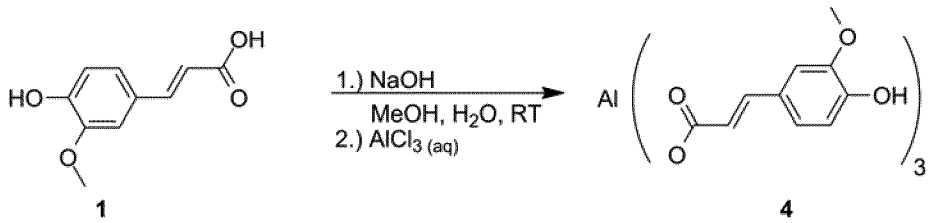
A1) Synthese des Natriumferulats (NaFa)



1 2

In einem Becherglas werden zunächst 12,00 g (1,00 eq., 61,80 mmol) Ferulasäure (**1**) in 620 mL Methanol gelöst. Anschließend werden 2,47 g (1,00 eq., 61,80 mmol) Natriumhydroxid in 60 mL destilliertem Wasser gelöst und die resultierende NaOH-Lösung über einen Tropftrichter der Ferulasäure-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die leicht gelbe Lösung in 1,5 l Aceton gegeben. Der ausfallende, gelbe Niederschlag wird abfiltriert, 3-mal mit je 200 mL Aceton gewaschen und schließlich im Vakuumtrockenschrank zwei Tage bei 80 °C getrocknet. Es werden 10,51 g eines gelben, feinpulvrigen Niederschlags erhalten. Die Ausbeute beträgt 78,66 %.

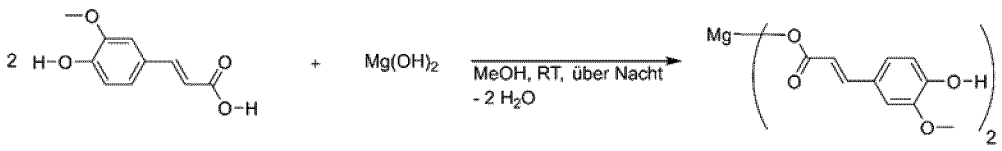
A2) Synthese des Aluminiumferulats (AlFa)



1 4

Zunächst werden 11,18 g (3,07 eq., 57,57 mmol) Ferulasäure in 50 mL Methanol gelöst. Zu der gelben Lösung werden 57 mL einer 1 M NaOH-Lösung zugegeben. Nachdem die Lösung eine halbe Stunde gerührt hat, wird über einen Tropftrichter eine Lösung aus 2,5 g (1,00 eq., 18,75 mmol) Aluminiumtrichlorid und 2,8 mL destilliertem Wasser zugetropft. Dabei fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der noch eine weitere Stunde gerührt und danach abfiltriert wird. Nach dem dreimaligen Waschen mit je 200 mL destillierten Wasser und 200 mL Aceton sowie dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C über Nacht werden 5,32 g eines weißen, grobkörnigen Feststoffs erhalten.

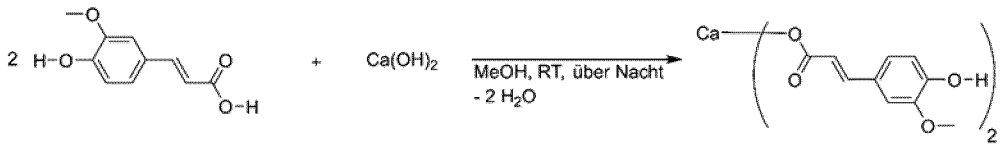
A3) Synthese des Magnesiumferulats (MgFa)



In einem Becherglas werden zunächst 2,5 g (1,00 eq., 42,86 mmol)

Magnesiumhydroxid in 600 mL destillierten Wasser suspendiert. Anschließend werden 16,91 g (2,03 eq., 87,08 mmol) Ferulasäure in 250 mL Methanol unter Erwärmen gelöst und die resultierende leicht gelbe Lösung zur Magnesiumhydroxid-Suspension gegeben. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Magnesiumhydrovid in Lösung geht. Die resultierende leicht gelbe Lösung wird in 1,5 l Aceton gegeben. Der ausfallende, gelbe Niederschlag wird abfiltriert, 3-mal mit je 200 mL Aceton gewaschen und schließlich im Vakuumtrockenschrank zwei Tage bei 80 °C getrocknet. Es werden2,80 g eines gelben, feinpulvrigen Niederschlags erhalten. Die Ausbeute beträgt 15,90 %.

A4) Synthese des Calciumferulats (CaFa)



In einem Becherglas werden zunächst 2,00 g (1,00 eq., 26,99 mmol) Calciumhydroxid in 100 mL destillierten Wasser suspendiert. Anschließend werden 10,48 g (2,00 eq., 53,97 mmol) Ferulasäure in 100 mL Methanol unter Erwärmen gelöst und die resultierende leicht gelbe Lösung zur Calciumhydroxid-Suspension gegeben. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Calciumhydroxid in Lösung geht. Gleichzeitig bleibt ein silberner Rückstand zurück, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird in 1,5 l Aceton gegeben. Der ausfallende, gelbe Niederschlag wird abfiltriert, 3-mal mit je 200 mL Aceton gewaschen und schließlich im Vakuumtrockenschrank zwei Tage bei 80 °C getrocknet. Es werden 7,42 g eines gelben, feinpulvrigen Niederschlags erhalten. Die Ausbeute beträgt 64,47 %.

B) Anwendungsprüfung

Zur Prüfung der Wirkung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren wurde ein handelsübliches Polypropylen (Moplen HP 501N, Lyondell Basell Industries) in einer Pulver-Pulver Mischung mit den in den Tabellen angegebenen Stabilisatoren bzw. Stabilisatorkombinationen homogenisiert und in einem Doppelschnecken-Microextruder (MC 5, Hersteller DSM) über 30 Minuten bei 200 °C und 200 Umdrehungen pro Minute im Kreislauf geführt und die

Abnahme der Kraft aufgezeichnet. Die Kraft ist ein direktes Maß für das Molekulargewicht von Polypropylen, je geringer die Abnahme, desto höher die Stabilisierungswirkung.

Tabelle 1: Stabilisierung von Polypropylen

	Additiv	Restkraft nach 10/20/30 Minuten [%]
Vergleichsbeispiel 1	Ohne Zusatz	63/39/26
Erfindungsgemäßes Beispiel 1	0.5 % Natriumferulat	76/59/44
Erfindungsgemäßes Beispiel 2	0.5 % Aluminiumferulat	75/61/51

Tabelle 2: Stabilisierung von Polypropylen

	Additive	Restkraft nach 10/20/30 Minuten [%]
Erfindungsgemäßes Beispiel 3	0.25 % Natriumferulat und 0.25 % Erythrit	86/81/75
Erfindungsgemäßes Beispiel 4	0.25% Aluminiumferulat und 0.25 % Erythrit	85/76/67
Erfindungsgemäßes Beispiel 5	0.25% Calciumferulat und 0.25 % Erythrit	73/55/40

Tabelle 3: Stabilisierung von Polypropylen

	Additive	Restkraft nach 10/20/30 Minuten [%]
Erfindungsgemäßes Beispiel 6	0.25 % Natriumferulat und 0.25 % Methionin	90/81/70

Tabelle 3: Stabilisierung von Polypropylen

	Additive	Restkraft nach 10/20/30 Minuten [%]
Erfindungsgemäßes Beispiel 7	0.25 % Natriumferulat und 0.25 % DSDTP	86/73/66
Erfindungsgemäßes Beispiel 8	0,25 % Natriumferulat und 0.25 % Phosphit	86/73/60

DSDTP= Distearylthiodipropionat

Phosphit = Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit

Die erfindungsgemäßen Zusätze zeigen eine deutliche Stabilisierungswirkung, da über die Versuchszeit ein geringerer Abbau des Polymeren stattfindet.

C) Oxidations-Induktionszeit (OIT)

Die Oxidations-Induktionszeit ist ein standardisierter Test, welcher in einem Differenzkalorimeter durchgeführt wird. Diese Methode erlaubt eine Bestimmung der thermischen Stabilität des zu untersuchenden Materials. Es wird dabei die Zeit zwischen dem Schmelzen und dem Beginn der Zersetzung unter isothermen Bedingungen (hier 220 °C) bestimmt. Bis zum Schmelzen des zu untersuchenden Materials liegt dabei eine Stickstoff-Atmosphäre vor, anschließend wird synthetische Luft zugeführt. In Tabelle 4 sind die in handelsübliches Polypropylen (Moplen HP 500N, Lyondell Basell Industries) mittels eines co-rotierenden Doppelschnecken-Laborextruders (Process 11, Thermo Fisher Scientific) mit einer Extrusionstemperatur von 200 °C eingearbeiteten und untersuchten Additivkombinationen zusammengefasst.

Tabelle 4: Oxidations-Induktionszeit der in Polypropylen eingearbeiteten Verbindungen.

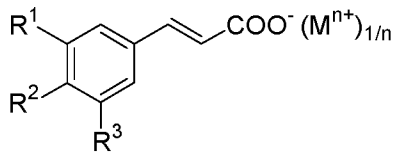
Additivkombination	OIT_1 [min]	OIT_2 [min]	$\overline{OIT}$ [min]
Vergleichsbeispiel Ohne Zusatz	5,21	4,59	4,90
Erfindungsgemäßes Beispiel 0.50 %	18,56	24,92	21,74

Natriumferulat			

Es zeigt sich, dass durch den Zusatz von 0.5 % Natriumferulat eine deutliche Steigerung der oxidativen Stabilität von Polypropylen erreicht wird.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Verbindung oder Mischungen mehrerer Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I



Formel I

wobei

R^1, R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy, linearen oder verzweigten Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und Wasserstoff, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1, R^2 und R^3 ein Hydroxyrest ist,

M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen, und

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

zur Stabilisierung von organischen Materialien, insbesondere gegen oxidativen, thermischen und/oder actinischen Abbau.

2. Verwendung nach Anspruch 1, zur Stabilisierung von Kunststoffen, Beschichtungen, Schmiermitteln, Hydraulikölen, Motorenölen, Turbinenölen, Getriebeölen, Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Chemikalien oder Monomeren.

3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

die Reste R^1, R^2 und R^3 jeweils ein Hydroxyrest,

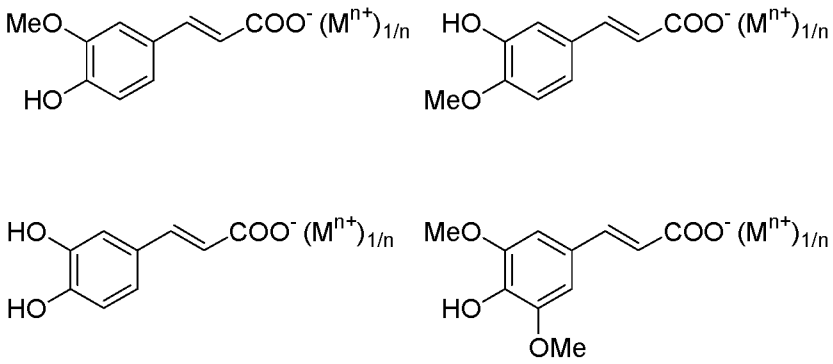
zwei der Reste R^1, R^2 und R^3 ein Hydroxyrest und einer der Reste R^1, R^2 und R^3 Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

einer der Reste R^1, R^2 und R^3 ein Hydroxyrest und zwei der Reste R^1, R^2 und R^3 eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder

je einer der Reste R^1, R^2 und R^3 ein Hydroxyrest, eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und Wasserstoff

darstellen.

4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß allgemeiner Formel I ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den nachfolgenden Verbindungen:



wobei M und n wie in Anspruch 1 definiert sind.

5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle M ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Aluminium und Zink.

6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß allgemeiner Formel I oder im Falle einer Mischung mehrerer Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I die Gesamtheit aller Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I zu einem Gewichtsanteil von 0,01 bis 10,00 Gew.-%, bevorzugt von

0,02 bis 5,00 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 2,00 Gew.-% im organischen Material enthalten ist.

7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Stabilisierung von Kunststoffen, wobei der Kunststoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

a) Polymeren aus Olefinen oder Diolefinen wie z.B. Polyethylen (LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE, MDPE, HDPE, UHMWPE), Metallocen-PE (m-PE), Polypropylen, Polyisobutylen, Poly-4-methyl-penten-1, Polybutadien, Polyisopren, Polycycloocten, Polyalkylen-Kohlenmonoxid-Copolymere, sowie Copolymere in Form von statistischen oder Blockstrukturen wie z.B. Polypropylen-Polyethylen (EP), EPM oder EPDM, Ethylen-Vinylacetat (EVA), Ethylen-Acrylester, wie z.B. Ethylen-Butylacrylat, Ethylen-Acrylsäure und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere wie z.B. Ethylen-Acrylsäure-Glycidyl(meth)acrylat, Pfropfpolymere wie z.B. Polypropylen-graft-Maleinsäureanhydrid, Polypropylen-graft-Acrylsäure, Polyethylen-graft-Acrylsäure, Polyethylen-Polybutylacrylat-graft-Maleinsäureanhydrid sowie Blends hiervon,

b) Polystyrol, Polymethylstyrol, Poly-alpha-methylstyrol, Polyvinylnaphthalin, Polyvinylbiphenyl, Polyvinyltoluol, Styrol-Butadien (SB), Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol (SEBS), Styrol-Ethylen-Propylen-Styrol, Styrol-Isopren, Styrol-Isopren-Styrol (SIS), Styrol-butadien-acrylnitril (ABS), Styrol-acrylnitril (SAN), Styrol-acrylnitril-acrylat (ASA), Styrol-Ethylen, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Polymere einschl. entsprechender Pfropfcopolymere wie z.B. Styrol auf Butadien, Maleinsäureanhydrid auf SBS oder SEBS, sowie Pfropfcopolymere aus Methylmethacrylat, Styrol-Butadien und ABS (MABS), sowie hydrierte Polystyrol-Derivate,

c) halogenenthaltenden Polymeren wie z.B. Polyvinylchlorid (PVC), Polychloropren und Polyvinylidenchlorid (PVDC), Copolymere aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid oder aus Vinylchlorid und Vinylacetat, chloriertes Polyethylen, Polyvinylidenfluorid, Epichlorhydrin-Homo, und Copolymere hiervon,

d) Polymeren von ungesättigten Estern wie z.B. Polyacrylate und Polymethacrylate wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polybutylacrylat, Polylaurylacrylat, Polystearylacrylat, Polyglycidylacrylat, Polyglycidylmethacrylat, Polyacrylnitril, Polyacrylamide, Copolymere wie z.B. Polyacrylnitril-Polyalkylacrylat,

e) Polymeren aus ungesättigten Alkoholen und Derivaten, wie z.B. Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin,

f) Polyacetalen, wie z.B. Polyoxymethylen (POM) oder Copolymere mit z.B. Butanal,

g) Polyphenylenoxiden und Blends mit Polystyrol oder Polyamiden,

h) Polymeren von cyclischen Ethern wie z.B. Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran,

i) Polyurethanen, aus hydroxyterminierten Polyethern oder Polyestern und aromatischen oder aliphatischen Isocyanaten insbesondere lineare Polyurethane (TPU), Polyharnstoffen,

j) Polyamiden wie z.B. Polyamid-6, 6.6, 6.10, 4.6, 4.10, 6.12, 10.10, 10.12, 12.12, Polyamid 11, Polyamid 12 sowie (teil-)aromatische Polyamide wie z.B. Polyphthalamide, z.B. hergestellt aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und aliphatischen Diaminen oder aus aliphatischen Dicarbonsäuren wie z.B. Adipinsäure oder Sebazinsäure und aromatischen Diaminen wie z.B. 1,4- oder 1,3- Diaminobenzol, Blends von unterschiedlichen Polyamiden wie z.B. PA-6 und PA 6.6 bzw. Blends von Polyamiden und Polyolefinen wie z.B. PA/PP

k) Polyimiden, Polyamid-imiden, Polyetherimiden, Polyesterimiden, Poly(ether)ketonen, Polysulfonen, Polyethersulfonen, Polyarylsulfonen, Polyphenylensulfiden, Polybenzimidazolen, Polyhydantoinen,

l) Polyestern aus aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und Diolen oder aus Hydroxy-Carbonsäuren wie z.B. Polyethylen-

terephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polypropylenterephthalat (PTT), Polyethylennaphthylat (PEN), Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxynaphthalat, Polymilchsäure (PLA), Polyhydroxybutyrat (PHB), Polyhydroxy-valerat (PHV), Polyethylensuccinat, Polytetraethylensuccinat, Polycaprolacton,

m) Polycarbonaten, Polyestercarbonaten, sowie Blends wie z.B. PC/ABS, PC/PBT, PC/PET/PBT, PC/PA

n) Cellulosederivaten wie z.B. Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat,

o) Epoxidharzen, bestehend aus di- oder polyfunktionellen Epoxidverbindungen in Kombination mit z.B. Härtern auf der Basis von Aminen, Anhydriden, Dicyandiamid, Mercaptanen, Isocyanaten oder katalytisch wirkenden Härtern,

p) Phenolharzen wie z.B. Phenol-Formaldehyd-Harze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Melamin-Formaldehydharze,

q) ungesättigten Polyesterharzen aus ungesättigten Dicarbonsäuren und Diolen mit Vinylverbindungen,

r) Silikonen,

s) sowie Mischungen, Kombinationen oder Blends aus zwei oder mehr der zuvor genannten Polymere.

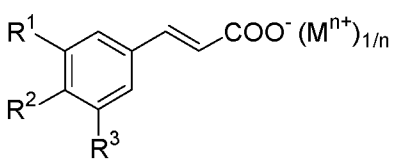
8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff mindestens einen weiteren Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus primären und/oder sekundären Antioxidantien, insbesondere primären und/oder sekundären Antioxidantien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphiten, Phosphoniten, Thiolen, phenolischen Antioxidantien, sterisch gehinderten Aminen, Hydroxylaminen sowie Mischungen oder Kombinationen hiervon, UV-Absorbern, Lichtstabilisatoren, Hydroxylamin basierten Stabilisatoren, Benzofuranon basierten Stabilisatoren, Nukleierungsmitteln, Schlagzähigkeitsverbesserern, Weichmachern, Gleitmit-

teln, Rheologiemodifikatoren, Kettenverlängerern, Verarbeitungshilfsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, optischen Aufhellern, antimikrobiellen Wirkstoffen, Antistatika, Slipmitteln, Antiblockmitteln, Kopplungsmitteln, Dispergiermitteln, Kompatibilisatoren, Sauerstofffängern, Säurefängern, Costabilisatoren, Markierungsmitteln sowie Antifoggingmitteln, enthält und/oder bei der Verwendung dem Kunststoff zugesetzt wird.

9. Verwendung nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Zusatzstoff in einer Menge von 0,01 bis 80 Gew.%, bevorzugt von 0,01 bis 9,99 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,01 bis 4,98 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,02 bis 2,00 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der mindestens einen Verbindung gemäß Formel I des organischen Materials und des mindestens einen Zusatzstoffs, zugesetzt wird oder enthält. .

10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung oder Mischungen mehrerer Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I in Kombination mit einem Costabilisator verwendet wird, wobei der Costabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyolen, insbesondere Alditolen und/oder Cyclitolen, wie z.B. Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, kurzkettige Polyetherpolyole oder kurzkettige Polyesterpolyole, sowie hyperverzweigte Polymere/Oligomere oder Dendrimere mit Alkoholgruppen, Threit, Erythrit, Galactit, Mannit, Ribit, Sorbit, Xylit, Arabit, Isomalt, Lactit, Maltit, Altritol, Iditol, Maltotritol und hydrierte Oligo- und Polysaccharide mit Polyol-Endgruppen und Mischungen hiervon

11. Organisches Material, insbesondere Kunststoffzusammensetzung, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß allgemeiner Formel I oder eine Mischung mehrerer Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I als Stabilisator



Formel I

wobei R^1, R^2, R^3 M und n wie in einem der Ansprüche 1, 3 und 5 definiert sind.

12. Organisches Material nach vorhergehendem Anspruch, mit folgender Zusammensetzung

0,01 bis 10,00 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7,50 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,02 bis 5,00 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 2,00 Gew.-% einer Verbindung gemäß allgemeiner Formel I oder im Falle einer Mischung mehrerer Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I die Gesamtheit aller Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I

99,99 bis 10,00, bevorzugt 99,99 bis 90,00 Gew.-%, bevorzugt 99,89 bis 95,00 Gew.-%, besonders bevorzugt 99,95 bis 98,00 Gew.-% mindestens eines organischen Materials, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kunststoffen, Beschichtungen, Schmiermitteln, Hydraulikölen, Motorenölen, Turbinenölen, Getriebeölen, Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Chemikalien oder Monomeren, sowie

0 bis 80,00 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 9,99 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,01 bis 4,98 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 2,00 Gew.-% mindestens eines Zusatzstoffs,

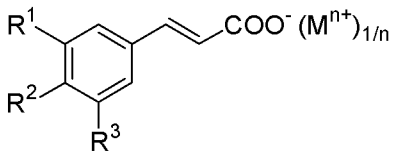
wobei sich die Bestandteile zu 100 Gew.-% addieren.

13. Organisches Material nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Zusatzstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus primären und/oder sekundären Antioxidantien, insbesondere primären und/oder sekundären Antioxidantien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphiten, Phosphoniten, Thiolen, phenolischen Antioxidantien, sterisch gehinderten Aminen, Hydroxylaminen sowie Mischungen oder Kombinationen hiervon, UV-Absorbern, Lichtstabilisatoren, Hydroxylamin basierten Stabilisatoren, Benzofuranon basierten Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Schlagzähigkeitsverbesserern, Weichmachern, Gleitmitteln, Rheologiemodifikatoren, Kettenverlängerern, Verarbeitungshilfsmitteln, Pigmenten,

Farbstoffen, optische Aufhellern, antimikrobiellen Wirkstoffen, Antistatika, Slipmitteln, Antiblockmitteln, Kopplungsmitteln, Dispergiermitteln, Kompatibilisatoren, Sauerstofffängern, Säurefängern, Costabilisatoren, Markierungsmitteln sowie Antifoggingmitteln;

insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem sekundären Antioxidans ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphiten, Phosphoniten und Thiolen, mindestens einem Costabilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolen, Säurefängern sowie sterisch gehinderten Aminen.

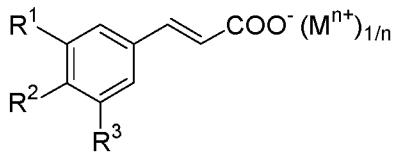
14. Verfahren zur Stabilisierung von organischen Materialien, insbesondere gegen oxidativen, thermischen und/oder actinischen Abbau, bei dem eine Verbindung oder mehrere Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I



Formel I

wobei R^1, R^2, R^3 und M und n wie in einem der Ansprüche 1, 3 und 5 definiert sind, in das organische Material eingearbeitet wird.

15. Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I



Formel I

wobei

R^1, R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy, linearen oder verzweigten Alkoxy--

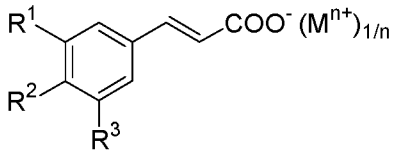
gruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und Wasserstoff, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1, R^2 und R^3 ein Hydroxyrest , und

M Aluminium ist, und

n 3 ist.

16. Stabilisator-Zusammensetzung, umfassend oder bestehend aus

a) einer Verbindung oder Mischungen mehrerer Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I



Formel I

wobei R^1, R^2 und R^3, M und n wie in einem der Ansprüche 1, 3 und 5 definiert sind (Komponente A), sowie

b) mindestens einem sekundären Antioxidans, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphiten, Phosphoniten oder Thiolen, oder mindestens einem Costabilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolen, Säurefängern; oder sterisch gehinderten Aminen sowie Mischungen und Kombinationen hiervon (Komponente B).

17. Stabilisator-Zusammensetzung nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A und Komponente B in einem Gewichtsverhältnis von 100 : 1 bis 1: 100, bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 10, besonders bevorzugt von 4 : 1 bis 1 : 4 vorliegen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2021/057775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/098(2006.01)i; ***C07C 59/52***(2006.01)i

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; C07C

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2014, No. 10, AN 2013-Q20482, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002803214	
X	& CN 103073820 A (UNIV INNER MONGOLIA SCI & TECHNOLOGY) 01 May 2013 (2013-05-01)	1-3,6-14,16,17
Y	abstract example 4; tables 1,2 claims	4,5,15
	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2007, No. 48, AN 2007-483689, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002803205	
X	& CN 1919202 A (CAI J) 28 February 2007 (2007-02-28)	11-13,16,17
Y	abstract examples 1,2,4,5,6,8 claims 1,2	4,5
X	DE 1957433 A1 (PLURIPHARM SARL) 27 May 1971 (1971-05-27) cited in the application	11,13,16,17
Y	example 3	4,5

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
08 June 2021	**25 June 2021**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Russell, Graham** Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2016, No. 38, AN 2016-30778V, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002803215 & JP 2016089210 A (AQUAS KK) 23 May 2016 (2016-05-23) abstract paragraph [0018] - paragraph [0022] claims	15
A	DE 2544014 A1 (HOECHST AG) 14 April 1977 (1977-04-14) examples claims	1-17
Y	AT 317184 B (PLURIPHARM SARL [FR]) 12 August 1974 (1974-08-12) cited in the application claim	4,5
A	EP 3476892 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 01 May 2019 (2019-05-01) paragraph [0022] claims	1-17
A	US 2007189990 A1 (EAST ANTHONY [US] ET AL) 16 August 2007 (2007-08-16) cited in the application paragraph [0015] claims	1-17
X,P	WO 2020146635 A1 (MAJEED MUHAMMED [IN]) 16 July 2020 (2020-07-16) claims	11,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2021/057775

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103073820	A	01 May 2013	NONE			
CN	1919202	A	28 February 2007	NONE			
DE	1957433	A1	27 May 1971	NONE			
JP	2016089210	A	23 May 2016	JP	6401578	B2	10 October 2018
				JP	2016089210	A	23 May 2016
DE	2544014	A1	14 April 1977	BE	846925	A	04 April 1977
				CA	1055521	A	29 May 1979
				DE	2544014	A1	14 April 1977
				DK	444676	A	03 April 1977
				FR	2326442	A1	29 April 1977
				GB	1521567	A	16 August 1978
				IE	43555	B1	25 March 1981
				IT	1070813	B	02 April 1985
				JP	S5246038	A	12 April 1977
				LU	75917	A1	11 May 1977
				NL	7610693	A	05 April 1977
AT	317184	B	12 August 1974	NONE			
EP	3476892	A1	01 May 2019	CN	109721771	A	07 May 2019
				EP	3476892	A1	01 May 2019
				JP	2019077849	A	23 May 2019
US	2007189990	A1	16 August 2007	US	2007189990	A1	16 August 2007
				WO	2007098022	A2	30 August 2007
WO	2020146635	A1	16 July 2020	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2021/057775

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08K5/098 C07C59/52
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08K C07C

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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 201410 Thomson Scientific, London, GB; AN 2013-Q20482 XP002803214, -& CN 103 073 820 A (UNIV INNER MONGOLIA SCI & TECHNOLOGY) 1. Mai 2013 (2013-05-01)	1-3, 6-14,16, 17
Y	Zusammenfassung Beispiel 4; Tabellen 1,2 Ansprüche	4,5,15

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. Juni 2021	25/06/2021

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Russell, Graham

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200748 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-483689 XP002803205, -& CN 1 919 202 A (CAI J) 28. Februar 2007 (2007-02-28)	11-13, 16,17
Y	Zusammenfassung Beispiele 1,2,4,5,6,8 Ansprüche 1,2	4,5

X	DE 19 57 433 A1 (PLURIPHARM SARL) 27. Mai 1971 (1971-05-27) in der Anmeldung erwähnt	11,13, 16,17
Y	Beispiel 3	4,5

Y	DATABASE WPI Week 201638 Thomson Scientific, London, GB; AN 2016-30778V XP002803215, -& JP 2016 089210 A (AQUAS KK) 23. Mai 2016 (2016-05-23) Zusammenfassung Absatz [0018] - Absatz [0022] Ansprüche	15

A	DE 25 44 014 A1 (HOECHST AG) 14. April 1977 (1977-04-14) Beispiele Ansprüche	1-17

Y	AT 317 184 B (PLURIPHARM SARL [FR]) 12. August 1974 (1974-08-12) in der Anmeldung erwähnt Anspruch	4,5

A	EP 3 476 892 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 1. Mai 2019 (2019-05-01) Absatz [0022] Ansprüche	1-17

A	US 2007/189990 A1 (EAST ANTHONY [US] ET AL) 16. August 2007 (2007-08-16) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0015] Ansprüche	1-17

X,P	WO 2020/146635 A1 (MAJEED MUHAMMED [IN]) 16. Juli 2020 (2020-07-16) Ansprüche	11,16

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2021/057775

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 103073820 A	01-05-2013	KEINE	
CN 1919202 A	28-02-2007	KEINE	
DE 1957433 A1	27-05-1971	KEINE	
JP 2016089210 A	23-05-2016	JP 6401578 B2	10-10-2018
		JP 2016089210 A	23-05-2016
DE 2544014 A1	14-04-1977	BE 846925 A	04-04-1977
		CA 1055521 A	29-05-1979
		DE 2544014 A1	14-04-1977
		DK 444676 A	03-04-1977
		FR 2326442 A1	29-04-1977
		GB 1521567 A	16-08-1978
		IE 43555 B1	25-03-1981
		IT 1070813 B	02-04-1985
		JP S5246038 A	12-04-1977
		LU 75917 A1	11-05-1977
		NL 7610693 A	05-04-1977
AT 317184 B	12-08-1974	KEINE	
EP 3476892 A1	01-05-2019	CN 109721771 A	07-05-2019
		EP 3476892 A1	01-05-2019
		JP 2019077849 A	23-05-2019
US 2007189990 A1	16-08-2007	US 2007189990 A1	16-08-2007
		WO 2007098022 A2	30-08-2007
WO 2020146635 A1	16-07-2020	KEINE	