



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 29 839 T2** 2007.07.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 309 653 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 29 839.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/22392**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 957 467.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/014418**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **21.02.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.05.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **02.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.07.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08K 5/06** (2006.01)

**C08K 5/17** (2006.01)

**C08K 5/18** (2006.01)

**C08K 5/41** (2006.01)

(73) Patentinhaber:  
**Milliken & Co., Spartanburg, S.C., US**

(74) Vertreter:  
**HOFFMANN & EITLÉ, 81925 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:  
**ZHAO, Edward, Xiadong, Moore, SC 29369, US;  
DANIELSON, D., Todd, Moore, SC 29369, US**

(54) Bezeichnung: **POLYMERE METHIN UV-ABSORBER**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Verwendung von UV-absorbierenden Verbindungen auf Methinbasis, die Polyoxyalkyleneinheiten umfassen. Solche Verbindungen gewährleisten einen herausragenden, kostengünstigen Schutz vor UV-Aussetzung innerhalb verschiedener Medien, die thermoplastische Kunststoffe einschließen, aber nicht hierauf begrenzt sind. Das Vorhandensein von Polyoxyalkylenketteneinheiten auf dem Methinrückgrat erlaubt eine solche Einführung in thermoplastische Kunststoffe, während gleichzeitig ein sehr geringer Wanderungsgrad aus dem Zielsubstrat gewährleistet wird. Die Erfindung betrifft auch UV-absorbierende thermoplastische Zusammensetzungen und duroplastische Zusammensetzungen.

## Hintergrund des Stands der Technik

**[0002]** UV-Absorberverbindungen sind für eine Anzahl von Schutzanwendungen verwandt worden, die darin Zusammensetzungen zum Abdecken von Haut, auf und innerhalb Kleidung und anderen Textilarten, innerhalb transparenter Kunststoffbehälter und dergleichen einschließen, um schädliche und abbaubare Effekte von bestimmten Lichtwellenlängen in dem UV-Spektrum zu bekämpfen. Die bekanntesten UV-Absorber sind Benzotriazole, die von Ciba-Geigy unter dem Handelsnamen Tinuvin<sup>®</sup>, Benzophenone, erhältlich von Cytec Industries unter dem Handelsnamen Cyasorb<sup>™</sup>. Solche Verbindungen sind in ihrer UV-Absorberfunktion hocheffektiv; jedoch sind sie ziemlich kostenaufwändig, können innerhalb unterschiedlicher Zielmedien schwer einbaubar sein, und besitzen die Tendenz, aus dem Inneren bestimmter Medienarten (wie etwa Kunststoffen) zu wandern. Darüber hinaus zeigen diese zwei wohlbekanntesten Arten von UV-Absorbern Handhabungsschwierigkeiten dadurch, dass sie im Allgemeinen in Pulverform hergestellt und verwendet werden und relativ niedrige Schmelzpunkte besitzen. Insbesondere innerhalb von Kunststoffmedien ist die Pulverform dieser Verbindungen problematisch; eine Flüssigkeit ist viel leichter zu handhaben, erfordert kein Schmelzen, und gewährleistet ein effektiveres und gründlicheres Vermischen über den ganzen Zielkunststoff hinweg. Zudem stellen diese zuvor verwendeten UV-Absorber einen UV-Schutz über einen relativ engen Bereich von Wellenlängen ( $\lambda_{\max}$  von ungefähr 290 bis ungefähr 340 nm für Benzotriazole; von 260 bis 300 nm für Benzophenone) bereit, was schließlich einen potentiell schädigenden Bereich der ungeschützten UV-Aussetzung (bis ungefähr 400 nm) hinterlässt. So besteht ein Bedarf nach Bereitstellung eines hocheffektiven, flüssigen UV-Absorbers, der auf vielseitige Weise innerhalb unterschiedlicher und zahlreicher Medien und Substrate eingebaut und aufgetragen werden kann, und der alternativ Schutz über den Wellenlängenbereich in dem UV-Spektrum von ungefähr 290 bis ungefähr 400 nm bereitstellen kann (um den besten Gesamtschutz vor möglichen Schaden und/oder Abbau aufgrund von UV-Aussetzung zu gewährleisten).

**[0003]** Verbindungen auf Methinbasis, insbesondere bestimmte Malonatderivate, wie in der Zusammenfassung von EP-A-350386 von L'Oreal SA, sind als UV-Absorber in kosmetischen Sonnencremezusammensetzungen nützlich, sind kostengünstig herzustellen, und gewährleisten einen UV-Schutz in dem Spektrum von ungefähr 280 bis ungefähr 360 nm. Jedoch sind solche Verbindungen in organischen Lösungsmitteln löslich und würden daher leicht aus festen Zusammensetzungen, wie etwa Kunststoffen, bei der Einführung darin wandern. Daher und wegen der großen Schwierigkeit bei der Herstellung einer solchen stabilen und so hocheffektiven UV-absorbierenden Zusammensetzung aus einer derartigen Quelle auf Methinbasis ist derartige innerhalb des Stands der Technik von UV-Absorbern nie gelehrt oder vorgeschlagen worden, obwohl die Verwendung eines effektiven UV-Absorbers, wie etwa eines Malonat-Derivats, innerhalb von Kunststoffen hoch erwünscht sein kann. Es existiert somit ein Bedarf nach einem kostengünstigen UV-Absorber, vorzugsweise auf Methinbasis, der die erforderliche Fähigkeit besitzt, innerhalb von Medien, wie etwa thermoplastischen Kunststoffen und dergleichen (wie vorstehend bemerkt) zu verbleiben, und so einen notwendigen und erwünschten Schutz vor Abbau aufgrund von UV-Aussetzung bereitzustellen.

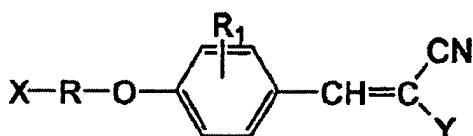
**[0004]** Es hat sich nun herausgestellt, dass durch die Zugabe von Polyoxyalkylenketteneinheiten auf eine UV-Absorberverbindung auf Methinbasis dem neuen UV-Absorber eine größere Vielseitigkeit für potentielle Verwendungen verliehen wird. Daher hat sich herausgestellt, dass solche Polyoxyalkyleneinheiten umfassende Verbindungen auf Methinbasis einen UV-Absorber bereitstellen, der beim Filtern von schädlichen UV-A und UV-B Strahlen über ein breites Spektrum ( $\lambda_{\max}$  von ungefähr 320 bis ungefähr 400 nm, weiter bevorzugt von ungefähr 350 bis 390 nm) effektiv ist. Darüber hinaus hat sich herausgestellt, dass in Kombination mit einem Benzotriazol und/oder einem Hydroxybenzophenon, oder einer anderen ähnlichen Art von UV-Absorberverbindung der resultierenden Zusammensetzung Schutz vor einer großen Menge potentiell schädlicher UV-Bestrahlung (von ungefähr 250 bis 400 nm) verliehen wird. Zudem ist eine solche Kombination innerhalb der Zielmedien hoch stabil, und gewährleistet so einen Langzeitschutz für die gewünschte Probe, die innerhalb des behandelten

Kunststoffgegenstands gelagert wurde.

**[0005]** Obwohl einiges Interesse innerhalb des Gebiets der UV-Absorberverbindungen auf Methinbasis (d.h. der Malonat-Derivate von L'Oreal) gezeigt wurde, ist bis heute keine Offenbarung oder ernst gemeinter Vorschlag hinsichtlich der Verwendung von Polyoxyalkyleneinheiten umfassenden Derivaten von solchen UV-Absorbern in dieser Funktion innerhalb bestimmter Medien (wie etwa z.B. Kunststoffen) gemacht worden. Insbesondere gibt es keine Offenbarungen, die eine Polyalkylengruppen umfassende UV-Absorberverbindung auf Methinbasis betreffen, die einen effektiven geschützten Wellenlängenbereich gegen UV-Aussetzung von ungefähr 320 bis 400 nm gewährleistet. Es gibt so einen großen Bedarf innerhalb des UV-Absorbermarkts, und insbesondere innerhalb der Märkte für transparenten Kunststofffilm und Behälter (zum Lagern und Schützen von Lebensmitteln, Pillen, und dergleichen) für derartige Verbesserungen, die auf relativ kostengünstigen Materialien und Verfahren beruhen, die durch Polyoxyalkyleneinheiten umfassende UV-Absorberverbindungen auf Methinbasis bereitgestellt werden.

**[0006]** EP-A-0 247 782 betrifft ein Verfahren zum Färben von aus Polyester geformten Gegenständen, das Färben eines Gegenstands aus Polyesterharz mit einem färbenden Mittel der Formel R-(Polymerbestandteil-X)<sub>n</sub>, worin R ein organisches Farbstoffradikal ist, der Polymerbestandteil ein Polyalkylenoxid oder ein Copolymer davon ist und ein Molekulargewicht von 132 bis 500 besitzt, n eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist und X aus -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH, -OCOR<sub>1</sub>, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>R<sub>1</sub> Phosphat, Phosphonit, Harnstoff, Urethan, Alkoxyl und Alkoxid ausgewählt ist (worin R<sub>1</sub> eine C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppe darstellt), und Aufpfropfen des färbenden Mittels auf den Gegenstand, indem der Gegenstand auf eine Temperatur unterhalb seines Schmelzpunktes, aber auf eine ausreichend hohe Temperatur und für eine ausreichend lange Zeitdauer zum Erreichen von Aufpfropfen des färbenden Mittels auf den Gegenstand erhitzt wird, umfasst.

**[0007]** US 4 707 537 offenbart Polyesterzusammensetzungen, die zur Herstellung von Getränkeflaschen geeignet sind und worin wenigstens eine UV-absorbierende Verbindung durch Kondensation umgesetzt wird, wobei die Verbindung die Formel



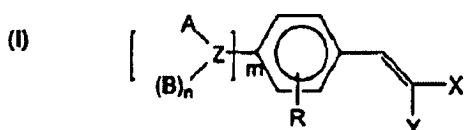
besitzt, worin X Hydroxyl, Carboxy, gegebenenfalls substituiertes Carbalkoxy oder Acyloxy ist, Y Cyano, gegebenenfalls substituiertes Carbamyl, Aryl, Acyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl ist, R aus -Alkylen-O-alkylen-, -Alkylen-S-alkylen-, -Alkylen-N(SO<sub>2</sub>alkyl)-alkylen- oder gegebenenfalls mit X substituiertes Alkylen ausgewählt ist, und R<sub>1</sub> Wasserstoff oder 1-3 aus Alkyl, Alkoxy und Halogen ausgewählte Gruppen darstellt.

#### Aufgaben der Erfindung

**[0008]** Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, eine neue Technik bereitzustellen, die einen polymeren UV-Absorber beinhaltet, der als eine effektive UV-filternde Verbindung innerhalb einer geeigneten Zusammensetzung zum Schutz gegen potentiell schädliche UV-Strahlen verwendet wird. Es ist noch eine andere Aufgabe dieser Erfindung, eine effektive UV-absorbierende Zusammensetzung oder -gegenstand bereitzustellen.

#### Beschreibung der Erfindung

**[0009]** Die vorliegende Erfindung stellt so die Verwendung einer UV-Absorberverbindung auf Methinbasis der Formel (I) bereit



worin

R aus C<sub>1-20</sub>-Alkyl, Halogen, Hydroxyl, Wasserstoff, Cyano, Sulfonyl, Sulfo, Sulfat, Aryl, Nitro, Carboxy, und C<sub>1-20</sub>-Alkoxy ausgewählt ist;

X, Y gleich oder verschieden sind und aus C(O)OR, C(O)R, C<sub>1-20</sub>-Alkyl, und C<sub>1-20</sub>-Alkoxy ausgewählt sind, und R wie vorstehend definiert ist;

Z eine aus N, O, und S ausgewählte Verbindungsgruppe ist;  
 m 1, 2 oder 3 ist;  
 A durch die Formel (II)

[Alkylenoxy-Bestandteil]<sub>z</sub>R'

(II)

dargestellt wird, worin  
 der Alkylenoxy-Bestandteil C<sub>2-20</sub>-Alkylenoxy ist,  
 R' aus Wasserstoff, C<sub>1-20</sub>-Alkoxy, C<sub>1-20</sub>-Alkyl und C<sub>1-20</sub>-Estern ausgewählt wird und  
 z im Bereich von 2 bis 80 liegt;  
 B aus Wasserstoff und A ausgewählt wird; und  
 n entweder 0 oder 1 ist, worin n = 1 ist, wenn Z N ist, und n = 0 ist, wenn Z O oder S ist;  
 und die ein UV-Absorptionsmaximum von 320 bis 400 nm, gemessen in einer Polyethylenterephthalatplatte aufweist, als UV-Filterverbindung in Polyolefinen, halogenierten Polymeren, Polyamiden oder beliebigen Mischungen daraus, oder in einer duroplastischen Komponente.

**[0010]** Zudem wird eine thermoplastische Zusammensetzung bereitgestellt, die mindestens eine aus einem Polyolefin, einem halogenierten Polymer, einem Polyamid, und beliebigen Mischungen davon ausgewählte thermoplastische Komponente und eine UV-Absorberverbindung auf Methinbasis der wie vorstehend definierten Formel (I) mit einem UV-Absorptionsmaximum von 320 bis 400 nm, gemessen in einer Polyethylenterephthalatplatte, umfasst. Vorzugsweise ist der thermoplastische Kunststoff ein Polyolefin, wie etwa Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen oder beliebige Mischungen davon, und weiter bevorzugt Polypropylen.

**[0011]** Darüber hinaus wird eine duroplastische Zusammensetzung bereitgestellt, die mindestens eine duroplastische Komponente und eine UV-Absorberverbindung auf Methinbasis der wie vorstehend definierten Formel (I) mit einem UV-Absorptionsmaximum von 320–400 nm, gemessen in einer Polyethylenterephthalatplatte, umfasst. Vorzugsweise ist der duroplastische Kunststoff Polyurethan.

**[0012]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird die UV-Absorberverbindung auf Methinbasis der Formel (I) verwendet und ist in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zusammen mit mindestens einer anderen UV-Absorberverbindung, weiter bevorzugt einer aus einer Benzotriazolverbindung und einer Hydrobenzophenonverbindung ausgewählten UV-Absorberverbindung vorhanden.

**[0013]** Demgemäß beinhaltet die Erfindung eine UV-Absorberverbindung auf Methinbasis, wobei die Verbindung mindestens eine Polyoxyalkylenkette umfasst. Im Einzelnen wird die erfindungsgemäße Verbindung durch Formel (I) dargestellt, wie vorstehend definiert.

**[0014]** Vorzugsweise ist die R-Gruppe der vorstehenden Formel (I) Wasserstoff Hydroxyl oder C<sub>1-10</sub>-Alkyl; insbesondere bevorzugt ist R Wasserstoff oder Hydroxyl. Vorzugsweise sind X und Y C(O)OR, worin R C<sub>1-10</sub>-Alkyl ist. Vorzugsweise ist der Alkylen-Bestandteil entweder Oxyethylen, Oxypropylen, oder Oxybutylen, wobei Oxyethylen und Oxypropylen insbesondere bevorzugt sind; R' ist vorzugsweise Wasserstoff; und Z ist vorzugsweise 2 bis 80, weiter bevorzugt 3 bis 50, und insbesondere bevorzugt 5 bis 20.

**[0015]** Die genaue Menge, die in den verschiedenen Zusammensetzungen und Anwendungen verwendet wird, ist von jeder dieser separaten Möglichkeiten stark abhängig. So wird der erfindungsgemäße UV-Absorber z.B. in Kunststoffen in einer Menge von 0,001 bis 1,5 Gew.-% der gesamten Kunststoffzusammensetzung, vorzugsweise 0,01 bis 1,0% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 0,5% zugegeben.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

**[0016]** Die allgemeinen Verfahren zum Herstellung und verwenden der bevorzugten UV-Absorbern sind wie folgt:

#### UV Absorberherstellung

**[0017]** Das allgemeine Verfahren zum Ausbilden der UV-absorbierenden Verbindungen bringt grundsätzlich die Umsetzung von polyalkylierten Anilin oder Resorcinol oder einer ähnlichen Verbindung mit einem Malonat, Ester, oder einer anderen ähnlichen Carboxylgruppen-enthaltenden Verbindung mit sich. Die im Einzelnen bevorzugten Verfahren (genauso die bevorzugten Verbindungen) werden so nachstehend bereitgestellt:

## BEISPIEL 1

**[0018]** Eintausend Teile p-Formyl-N,N-polyoxyethylenanilin (7 mol EO) wurden mit 124 Teilen Diethylmalonat und 30 Teilen Ammoniumcarbonat vermischt. Die Mischung wurde dann für 10 Stunden auf 70 bis 75°C erhitzt. Die Reaktion wurde durch die UV-Vis Spektren der Mischung überwacht. Wenn die Reaktion vervollständigt war, wie durch das Vorhandensein eines Absorptionsmaximums bei 377 nm ( $A/gl = 20,1$ ) angezeigt, wurde das Produkt dann ferner unter reduziertem Druck gestrippt, um das Endprodukt zu ergeben.

## BEISPIEL 2

**[0019]** Einhundert Teile p-Formyl-N,N-polyoxyethylen-polyoxypropylenanilin (7 mol EO und 15 mol PO) wurden mit 24 Teilen Diethylmalonat, 4,4 Teilen Morpholin und 3,3 Teilen Essigsäure vermischt. Die Mischung wurde dann auf zwischen 80 und 85°C für 3 Stunden erhitzt. Die Reaktion wurde durch die UV-Vis Spektren der Mischung überwacht. Wenn die Reaktion vervollständigt war, wie durch das Vorhandensein eines Absorptionsmaximums bei 377 nm ( $A/gl = 22,0$ ) angegeben, wurde das Produkt dann ferner unter reduziertem Druck gestrippt, um das Endprodukt zu ergeben.

## BEISPIEL 3

**[0020]** Zweihundertundfünfzig Teile p-Formyl-N,N-polyoxyethylen-polyoxypropylen-toluidin (16 mol EO und 10 mol PO) wurden mit 43 Teilen Diethylmalonat, 7,9 Teilen Morpholin und 5,7 Teilen Essigsäure vermischt. Die Mischung wurde dann auf zwischen 80 und 85°C für 3 Stunden erhitzt. Die Reaktion wurde durch die UV-Vis Spektren der Mischung überwacht. Wenn die Reaktion vervollständigt war, wie durch das Vorhandensein eines Absorptionsmaximums bei 383,5 nm ( $A/gl = 17,5$ ) angegeben, wurde das Produkt ferner unter reduziertem Druck gestrippt, um das Endprodukt zu ergeben.

## BEISPIEL 4

**[0021]** Fünfhundertundzwanzig Teile p-Formyl-N,N-polyoxyethylen-polyoxypropylenanilin (7 mol EO und 15 mol PO) wurden mit 78 Teilen Ethylacetoacetat, 24 Teilen Morpholin und 70 Teilen Essigsäure vermischt. Die Mischung wurde dann auf zwischen 80 und 85°C für 3 Stunden erhitzt. Die Reaktion wurde durch die UV-Vis Spektren der Mischung überwacht. Wenn die Reaktion vervollständigt war, wie durch das Vorhandensein eines Absorptionsmaximums bei 387,5 nm ( $A/gl = 14,7$ ) angegeben, wurde das Produkt ferner unter reduziertem Druck gestrippt, um das Endprodukt zu ergeben.

## BEISPIEL 5

**[0022]** Fünfhundertundvierzig Teilen 2,4-Polyoxyalkylen-benzaldehyd (10 mol EO und 10 mol PO) wurden mit hundertundfünf Teilen Diethylmalonat, zwanzig Teilen Morpholin, und vierzehn Teilen Essigsäure vermischt. Die Mischung wurde um 95°C erhitzt. Die Reaktion wurde durch die UV-Vis Spektren der Mischung überwacht. Wenn die Reaktion vervollständigt war, wurde das Produkt mit heißem Wasser gewaschen und dann getrocknet, um das Endprodukt zu ergeben, das ein Absorptionsmaximum bei 358 nm ( $A/gl = 12,5$ ) zeigte.

## BEISPIEL 6

**[0023]** Fünfhundert Teile des vorstehenden Produktes aus Beispiel 3 wurden mit 55 Teilen Dodecylsuccinsäureanhydrid und einem Teil 1-Methylimidazol vermischt. Die Mischung wurde bei 90°C für vier Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. Die Mischung wurde ferner bei reduziertem Druck gestrippt, um das Endprodukt zu ergeben, das ein Absorptionsmaximum bei 383 nm ( $A/gl = 15,7$ ) zeigte.

## BEISPIEL 7

**[0024]** Einhundert Teile p-Formyl-N,N-polyoxyethylen(8)-polyoxypropylen(2)-m-methyl-anilin wurden mit zweiunddreißig Teilen Diethylmalonat, zehn Teilen Ammoniumacetat vermischt. Die Mischung wurde auf zwischen 80 und 85°C erhitzt. Die Reaktion wurde durch die UV-Vis Spektren der Mischung überwacht. Wenn die Reaktion vervollständigt war, wurde das Produkt zweimal mit einer gleichen Menge heißen Wassers gewaschen. Das Produkt wurde ferner unter reduziertem Druck getrocknet, um das Endprodukt (Absorptionsmaximum bei 383,5 nm;  $A/gl = 35,0$ ) zu ergeben.

## Formung der thermoplastischen Zusammensetzung

**[0025]** Der UV-Absorber wurde in ein Spritzformverfahren für einen thermoplastischen Polyolefinkunststoff, z.B. Polypropylen, eingeführt. Der flüssige Absorber wurde mittels einer positiven Versetzungs- oder Transferpumpe, entweder kontinuierlich oder vorzugsweise stoßweise in eine Spritzformmaschine (wie etwa ein Arburg-Former) gegeben. Gleichzeitig wurde das Polypropylenharz (in Pelletform) in die Öffnung der Formmaschine mittels einer Schraube zugeführt, die gemeinsam mit der Transferpumpe den flüssigen Absorber abmisst. Die rotierende Schraube zog die Harzpellets in die Zuführöffnung, während der flüssige Absorber durch eine die Pumpe aktivierte Einführung in die gleiche Fläche der Maschine eingeführt wurde (auf diese Weise wurde ein konsistentes Verhältnis von Pellets zu Absorber eingestellt). An diesem Punkt wurde die Mischung aus Absorber und Pellets in eine Mischkammer innerhalb der Formmaschine durch die Schwerkraft eingeführt. In dem Zuführabschnitt wurde Schmelzen durch die Verwendung eines erhitzten (aus der Seitenwand der Maschine übertragene Wärme), rotierenden Schraubenextruders erreicht. Die rotierende Schraube bewirkte auch ein gründliches Zusammenmischen des Absorbers und des geschmolzenen Harzes, wobei eine gleichförmige Kunststoffschmelze hergestellt wurde, die dann in eine Form eingespritzt wurde, um den gewünschten thermoplastischen Gegenstand auszubilden.

**[0026]** Das Testen für Absorptionsverbesserungen und andere wichtige Kriterien wurde durch die Bildung von Platten aus behandelten Polyethylenterephthalat (PET) (und anderen Arten von) Harzen erreicht. Diese Platten wurden durch den vorstehend umrissenen Prozess mit den spezifischen Zusammensetzungen, die in nachstehender Tabelle 1 für Absorber und PET-Harze zusammengestellt sind, ausgebildet.

TABELLE 1

PET-Platten, hergestellt für weitere Testverfahren

Platte #	UV-Absorber (aus Beispiel #)
A	3
B	2
C	7

**[0027]** Die vorstehend angegebenen Platten wurden mit UV-Absorbermengen von 200 bis 400 ppm ausgebildet und besaßen eine Dicke von 1,3 mm (50 mils). Das Testverfahren wurde dann mit den resultierenden Platten, wie nachstehend bezeichnet, durchgeführt.

## Testverfahren auf UV-Eigenschaften der Kunststoffzusammensetzungen

**[0028]** Platte A wurde auf eine Reihe von Kriterien getestet. Zunächst wurde das UV-Absorptionsspektrum unter Einführung von unterschiedlichen Mengen des erfindungsgemäßen Absorbers während der Plattenherstellung aufgenommen. Die Platte wurde einer Xenonbogenlampenquelle (zur Simulation von Sonnenlicht in einem breiten Spektrum) für Perioden von 10, 20 und 40 Stunden ausgesetzt und anschließend nach jedem Intervall auf irgendeine Änderung der UV-Absorption getestet. Messungen wurden auch vor der Aussetzung gemacht, um die Änderung der Lichtechtheit nach den spezifischen Aussetzungsintervallen zu bestimmen. Die Testergebnisse, in Korrelation mit der Anzahl der Aussetzungen und der vorhandenen Mengen des UV-Absorbers werden nachstehend aufgelistet.

**[0029]** Platten A und C wurde auf Lichtechtheit bei einer Beladung von ungefähr 700 ppm innerhalb der Polyethylenterephthalatharze getestet. Diese Beladung hatte eine vergleichbare Farbbeladungsmessung einer aus PET hergestellten Vergleichsplatte mit 500 ppm von Tinuvin® 234. Beginnend bei einer ähnlichen Farbbeladung, wurden die zwei Platten dann auf Lichtechtheit (K/S) bei der gleichen Wellenlänge (hier 370 nm) bei Belichtungszeiten von 0, 10 Stunden, 20 Stunden und 40 Stunden in der Gegenwart einer Xenonbogenlampe (um Sonnenlicht zu simulieren) getestet. Eine gute Lichtechtheit wird durch ähnliche K/S Messungen über die Zeit angezeigt. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind wie folgt:

TABELLE 2

Lichtechtheits-Messungen von PET-Platten

<u>Platte</u>	<u>Belichtungszeit</u> <u>(Stunden)</u>	<u>K/S-Wert</u>
A	0	5,735
A	10	6,162
A	20	6,100
A	40	5,888
C	0	8,669
C	10	8,643
C	20	8,634
C	40	8,626
Vergleich	0	6,080
Vergleich	10	6,307
Vergleich	20	6,250
Vergleich	40	6,233

**[0030]** Wie diese Messungen angegeben, sind die K/S-Werte für jede Platte über die Zeit innerhalb eines statistischen Fehlers gleich. So zeigt der erfindungsgemäße UV-Absorber eine mit dem kommerziell erhältlichen Produkt vergleichbare Leistung.

Transmissionsdaten für Polypropylen-Harze

**[0031]** Um das prozentuale Transmissionsvermögen von UV-Licht durch zwei unterschiedliche Polypropylenharzplatten in Übereinstimmung mit der folgenden Tabelle zu vergleichen:

TABELLE 3

Polypropylenplatten, hergestellt für ein weiteres Testverfahren auf prozentuales Transmissionsvermögen

<u>Platte #</u>	<u>UV-Absorber</u>	<u>Harz</u>
X (Vergleich)	80 ppm Tinuvin® 326 plus 20 ppm von Cyasorb® UV-531	Polypropylen
D	200 ppm von BEISPIEL 1, vorstehend plus 20 ppm Cyasorb® UV-531	Polypropylen

**[0032]** Diese Platten wurden formuliert, um ähnliche Farbwerte zu besitzen. Die Transmissionsvermögensspektren von beiden Platten wurden von 290 nm bis 425 nm in Steigerungen von 5 nm gemessen. Die Ergebnisse sind wie folgt:

TABELLE 4

Transmission von UV-Licht durch Polypropylenharz

<u>Wellenlänge (nm)</u>	Getestete Platten	
	<u>X</u>	<u>D</u>
290	65,600	51,475
295	67,300	54,760
300	65,945	54,000
305	65,750	52,795
310	65,425	51,785
315	65,340	50,775
320	66,275	50,130
325	67,010	49,915
330	68,800	50,555
335	68,555	49,495
340	68,000	47,885
345	67,235	45,785
350	67,455	44,840
355	67,315	44,220
360	67,475	43,100
365	69,210	42,255
370	70,865	42,445
375	72,555	42,975
380	74,415	43,930
385	77,375	46,225
390	79,995	49,195
395	82,955	53,595
400	84,050	57,275
405	85,070	62,115
410	86,045	67,355
415	86,010	72,230
420	86,555	76,000
425	86,585	79,620

**[0033]** Da die niedrigere prozentuale Transmission eine bessere Leistung darstellt, ist es klar ersichtlich, dass über den breiten Bereich von Wellenlängen, der erfindungsgemäße UV-Absorber, in Verbindung mit einer kleinen Menge des kommerziell verfügbaren UV-Absorbers, größeren Gesamtschutz für das Ziel Polypropylenharz gewährleistet.

#### Transmissionsdaten für PET-Harze

**[0034]** Zum Vergleich des prozentualen Transmissionsvermögens von UV-Licht durch vier unterschiedliche PET-Harzplatten in Übereinstimmung mit der folgenden Tabelle:

TABELLE 5

PET-Platten, die für ein weiteres Testverfahren auf prozentuales Transmissionsvermögen hergestellt wurden

<u>Platte #</u>	<u>UV-Absorber</u>	<u>Harz</u>
Y (Vergleich)	80 ppm Tinuvin® 326 plus 20 ppm von Cyasorb® UV-531	PET
DE	200 ppm von BEISPIEL 1, plus 20 ppm von Cyasorb® UV- 531	PET
Z (Vergleich)	400 ppm Tinuvin® 326 plus 100 ppm von Cyasorb® UV-531	PET
F	1000 ppm von BEISPIEL 1, plus 100 ppm von Cyasorb® UV-531	PET

**[0035]** Diese Platten wurden formuliert, um ähnliche Farbwerte zu besitzen. Die Transmissionsvermögensspektren von beiden Platten wurden von 290 nm bis 425 nm in Steigerungen von 5 nm gemessen. Die Ergebnisse sind wie folgt:

TABELLE 6

Prozent Transmission von UV-Licht durch PET-Harz

<u>Wellenlänge</u> <u>(nm)</u>	Getestete Platten			
	<u>Y</u>	<u>E</u>	<u>Z</u>	<u>F</u>
290	0,300	0,205	0,150	0,010
295	0,375	0,175	0,105	0,110
300	0,175	0,310	0,220	0,055
305	0,245	0,335	0,210	0,035
310	0,280	0,330	0,230	0,025
315	0,640	0,570	0,225	0,285
320	1,765	2,160	0,605	0,800
325	7,815	13,370	1,305	3,935
330	14,245	24,530	2,300	6,525
335	17,745	30,095	2,920	6,970
340	18,795	32,665	2,820	6,890
345	19,470	35,030	2,715	6,700
350	20,375	37,26	2,715	6,480
355	21,505	38,840	2,910	6,000
360	23,300	39,505	3,310	5,405
365	26,665	41,000	4,305	4,795
370	30,655	41,490	6,100	4,105
375	36,225	41,615	8,920	3,530
380	41,954	41,700	13,305	3,190
385	50,240	42,415	20,970	3,170
390	58,530	43,065	31,450	3,390
395	68,200	45,990	46,625	4,030
400	74,875	48,670	60,230	5,260
405	80,495	53,250	72,520	8,280
410	83,975	59,560	79,980	13,305
415	86,210	66,115	83,880	21,795
420	86,590	71,715	85,765	32,625
425	87,105	77,230	86,685	46,075

**[0036]** Da die niedrigere prozentuale Transmission eine bessere Leistung darstellt, ist es klar ersichtlich, dass über den breiten Bereich von Wellenlängen der UV-Absorber auf Methinbasis in Verbindung mit einer kleinen Menge von kommerziell verfügbaren UV-Absorber, einen größeren Gesamtschutz für das Ziel PET-Harz gewährleistet.

#### Testverfahren auf Schraubenschlupf

**[0037]** Der Endtest war eine Schraubenschlupfausgabeanalyse innerhalb einer Extrusionsmaschine. Die verwendete Maschine war ein Killion-Extruder mit einer Schraube mit einem Durchmesser von 1 Inch und einem

Längen: Durchmesserverhältnis von 32:1. Die Extrudierzeit für 1000 g Harz wurde aufgezeichnet. Der Ausgabefaktor für jede Harzzusammensetzung wurde als das Verhältnis der Zeit, die zum Extrudieren von 1000 g behandelte Proben benötigt wurde, im Verhältnis zu der reinen Kontrollprobe gemessen. Ein Ausgabefaktor bei oder nahe 1,00 (entweder darüber oder darunter) zeigte einen sehr geringen Schraubenschlupf an und ein sehr günstiges Ergebnis. Die Zusammensetzung der Formulierungen, die für Platten A und B verwendet wurden, wurden gegen ein Kontrollharz aus Polyethylenterephthalatharz allein getestet. Diese erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigten beide herausragende Schraubenschlupfraten von 1,01, nahezu die gleiche wie für das Harz selbst.

#### Formung der duroplastischen Zusammensetzung

**[0038]** Der UV-Absorber wurde zu den folgenden Standardpolyurethanschaumvorläuferzusammensetzungen gegeben, wobei eine den UV-Absorber aus Beispiel 3 und eine den aus Beispiel 4 einschloss (eine Kontrolle wurde ohne UV-Absorber mit der gleichen Formulierung hergestellt):

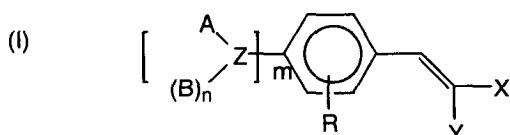
#### ZUSAMMENSETZUNG

Komponente	Menge
Acrol® F3020 (Aroco) (Polyol)	100,00 g
Wasser	4,52 ml
Dabco® 33LV (Luftprodukt)	0,15 ml
L-530 Silicium	1,50 ml
T-10 Katalysator	0,32 ml
Toluoldiisocyanat (Bayer)	49,0 ml
UV-Absorber	0,50 g

**[0039]** Die Zusammensetzungen wurden dann verarbeitet, um bei Einführung des Wassers Schäume zu bilden, um bei Umsetzung mit dem Isocyanat Kohlendioxid zu erzeugen. Die resultierenden Schäume wurden jeweils für drei Minuten bei 160°C gehärtet, abgekühlt, und dann aufgeschnitten. Es gab keine messbare Differenz in Brennhöhe oder Anstiegszeit zwischen den resultierenden Schäumen, die die UV-Absorber auf Methinbasis und das Kontroll-Schäumungsprodukt enthielten.

#### Patentansprüche

##### 1. Verwendung einer UV-Absorber-Verbindung auf Methin-Basis der Formel (I)



worin

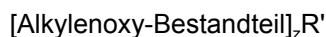
R aus C<sub>1-20</sub>-Alkyl, Wasserstoff, Cyano, Sulfonyl, Sulfo, Sulfat, Aryl, Nitro, Carboxyl und C<sub>1-20</sub>-Alkoxy ausgewählt wird;

X, Y gleich oder verschieden sind und aus C(O)OR, C(O)R, C<sub>1-20</sub>-Alkyl und C<sub>1-20</sub>-Alkoxy ausgewählt sind und R wie oben definiert ist;

Z eine Verknüpfungsgruppe ist, die aus N, O und S ausgewählt wird;

m 1, 2 oder 3 ist;

A durch die Formel (II) dargestellt wird



worin

der Alkylenoxy-Bestandteil C<sub>2-20</sub>-Alkylenoxy ist,

R' aus Wasserstoff, C<sub>1-20</sub>-Alkoxy, C<sub>1-20</sub>-Alkyl und C<sub>1-20</sub>-Ethern ausgewählt wird und

Z im Bereich von 2 bis 80 liegt;

B aus Wasserstoff und A ausgewählt wird; und

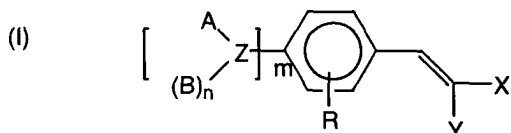
n entweder 0 oder 1 ist, worin n = 1 ist, wenn Z N ist, und n = 0 ist, wenn Z O oder S ist;

die ein UV-Absorptionsmaximum von 320–400 nm, gemessen in einer Polyethylenterephthalatplatte, aufweist, als UV-Filterverbindung in Polyolefinen, halogenierten Polymeren, Polyamiden oder beliebigen Mischungen daraus, oder in einer duroplastischen Komponente.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, worin die UV-Absorberverbindung auf Methin-Basis der Formel (I) zusammen mit mindestens einer weiteren UV-Absorberverbindung verwendet wird.

3. Verwendung gemäß Anspruch 2, worin die mindestens eine weitere UV-Absorberverbindung aus einer Benzotriazolverbindung und einer Hydroxybenzophenonverbindung ausgewählt wird.

4. Thermoplastische Zusammensetzung, die mindestens eine thermoplastische Komponente, die aus einem Polyolefin, einem halogenierten Polymer, einem Polyamid und beliebigen Mischungen davon ausgewählt wird, und eine UV-Absorberverbindung auf Methin-Basis mit einem UV-Absorptionsmaximum von 320–400 nm, gemessen in einer Polyethylenterephthalatplatte, die eine Verbindung der Formel (I) ist, umfasst:



worin

R aus C<sub>1-20</sub>-Alkyl, Wasserstoff, Cyano, Sulfonyl, Sulfo, Sulfat, Aryl, Nitro, Carboxyl und C<sub>1-20</sub>-Alkoxy ausgewählt wird;

X, Y gleich oder verschieden sind und aus C(O)OR, C(O)R, C<sub>1-20</sub>-Alkyl und C<sub>1-20</sub>-Alkoxy ausgewählt werden und R wie oben definiert ist;

Z eine Verknüpfungsgruppe ist, die aus N, O und S ausgewählt wird;

m 1, 2 oder 3 ist;

A durch die Formel (II) dargestellt wird



worin

der Alkylenoxy-Bestandteil C<sub>2-20</sub>-Alkylenoxy ist,

R' aus Wasserstoff, C<sub>1-20</sub>-Alkoxy, C<sub>1-20</sub>-Alkyl und C<sub>1-20</sub>-Ester ausgewählt wird und

Z im Bereich von 2 bis 80 liegt;

B aus Wasserstoff und A ausgewählt wird; und

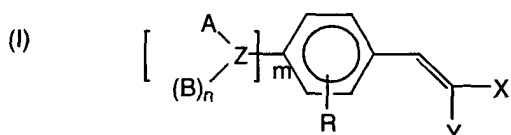
n entweder 0 oder 1 ist, worin n = 1 ist, wenn Z N ist, und n = 0 ist, wenn Z O oder S ist.

5. Thermoplastische Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, worin der Thermoplast ein Polyolefin ist.

6. Thermoplastische Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, worin das Polyolefin aus Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen und beliebigen Mischungen davon ausgewählt wird.

7. Thermoplastische Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, worin das Polyolefin Polypropylen ist.

8. Duroplastische Zusammensetzung, die mindestens eine duroplastische Komponente und eine UV-Absorberverbindung auf Methin-Basis mit einem UV-Absorptionsmaximum von 320–400 nm, gemessen in einer Polyethylenterephthalatplatte, die eine Verbindung der Formel (I) ist, umfasst:



worin

R aus C<sub>1-20</sub>-Alkyl, Wasserstoff, Cyano, Sulfonyl, Sulfo, Sulfat, Aryl, Nitro, Carboxyl und C<sub>1-20</sub>-Alkoxy ausgewählt wird;

X, Y gleich oder verschieden sind und aus C(O)OR, C(O)R, C<sub>1-20</sub>-Alkyl und C<sub>1-20</sub>-Alkoxy ausgewählt sind und R wie oben definiert ist;

Z eine Verknüpfungsgruppe ist, die aus N, O und S ausgewählt wird;

m 1, 2 oder 3 ist;

A durch die Formel (II) dargestellt wird



worin

der Alkylenoxy-Bestandteil  $C_{2-20}$ -Alkylenoxy ist,

$R'$  aus Wasserstoff,  $C_{1-20}$ -Alkoxy,  $C_{1-20}$ -Alkyl und  $C_{1-20}$ -Estern ausgewählt wird und

$Z$  im Bereich von 2 bis 80 liegt;

$B$  aus Wasserstoff und  $A$  ausgewählt wird; und

$n$  entweder 0 oder 1 ist, worin  $n = 1$  ist, wenn  $Z$  N ist, und  $n = 0$  ist, wenn  $Z$  O oder S ist.

9. Duroplastische Zusammensetzung gemäß Anspruch 8, worin das Duroplast Polyurethan ist.

10. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 4 bis 9, die ferner mindestens eine weitere UV-Absorberverbindung umfasst.

11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, worin die mindestens eine weitere UV-Absorberverbindung aus einer Benzotriazolverbindung und einer Hydroxybenzophenonverbindung ausgewählt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen