



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 11 063 A1** 2004.09.23

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 11 063.1**
(22) Anmeldetag: **13.03.2003**
(43) Offenlegungstag: **23.09.2004**

(51) Int Cl.7: **C08K 5/07**
C08K 5/315, C08J 5/10

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:
**Reitstötter, Kinzebach & Partner GbR, 67059
Ludwigshafen**

(72) Erfinder:
**Schambony, Simon, Dr.rer.nat., 67067
Ludwigshafen, DE; Glaser, Alban, 68159
Mannheim, DE; Sens, Rüdiger, Dr., 67069
Ludwigshafen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verwendung einer Stabilisatormischung in thermoplastischen Formmassen**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird die Verwendung einer Stabilisatorzusammensetzung, enthaltend 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan und wenigstens eine weitere vor Strahlung im ultravioletten Strahlungsbereich bis 400 nm schützende Verbindung, ausgewählt unter Benzophenonen, in thermoplastischen Formmassen, deren Transmission für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 300 und 370 nm nicht größer als 20% und für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 410 und 800 nm nicht kleiner als 80% ist, für Verpackungen zum Schutz der verpackten Produkte gegen die Einwirkung von UV-Strahlung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Stabilisatormischung in thermoplastischen Formmassen zum Schutz der verpackten Produkte gegen die Einwirkung von ultravioletter Strahlung sowie ein Verfahren zum Schutz verpackter Produkte vor ultravioletter Strahlung.

Stand der Technik

[0002] Kunststoffbehälter und Kunststofffolien finden in großem Umfang Verwendung als Verpackungsmaterial. Aus ästhetischen Gründen gewinnen zunehmend transparente Verpackungsmaterialien aus Kunststoffen mit einer hohen Lichttransmission im sichtbaren Wellenlängenbereich von 400 bis 750 nm an Bedeutung. Jedoch sind transparente, auch gegebenenfalls leicht gefärbte Kunststoffe im Allgemeinen für die im Tageslicht enthaltenen Anteile an ultravioletter (UV) Strahlung durchlässig, so dass sich die mechanischen, chemischen, olfaktorischen, gustatorischen und/oder ästhetischen Eigenschaften der verpackten Produkte durch die Einwirkung von UV-Licht verschlechtern. Die negative Veränderung zeigt sich je nach verpacktem Inhalt in verschiedener Weise, beispielsweise in einer Veränderung des Aussehens wie Vergilbung und Verfärbung, in einer Änderung des Geschmacks und/oder des Geruchs und/oder im Abbau von Inhaltsstoffen. Bei Lebensmitteln, Parfums und Kosmetika kann die Haltbarkeit stark verringert werden. Aus wirtschaftlichen und ästhetischen Gründen soll zudem das Verpackungsmaterial möglichst dünnwandig sein. Zudem soll aus ästhetischen Gründen das Verpackungsmaterial im sichtbaren Bereich keine oder eine möglichst geringe Eigenabsorption aufweisen. Dünnwandige, transparente Kunststoffbehälter weisen aber den Nachteil auf, dass aufgrund der geringen Wandstärke des Behälters die Weglänge für UV-Strahlung relativ kurz ist. Daher gelangt vermehrt schädigende UV-Strahlung an das verpackte Produkt. Zur Vermeidung einer Schädigung des verpackten Produktes durch die Einwirkung von UV-Licht kann das in einer transparenten Kunststoffverpackung verpackte Produkt Lichtschutzmittel enthalten. Aufgrund der in vielen Fällen erforderlichen behördlichen Zulassung solcher Inhaltsstoffe, beispielsweise im Lebensmittel-, Pharmazie- und Kosmetikbereich, sowie aufgrund der Skepsis, die viele Verbraucher derartigen Zusatzstoffen entgegenbringen, ist es jedoch in vielen Fällen nicht möglich, das verpackte Produkt direkt durch Mitverwendung eines UV-Absorbers zu schützen.

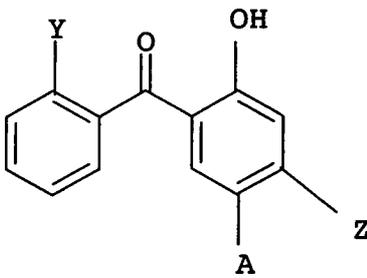
[0003] Die WO 01/92395 beschreibt Zusammensetzungen, die ein transparentes thermoplastisches Polymer und wenigstens einen 2-Cyanacrylsäureester enthalten, sowie die Verwendung der Zusammensetzungen zur Herstellung von geformten Gegenständen. Als geeigneter 2-Cyanacrylsäureester wird 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan genannt. Gegebenenfalls enthält die thermoplastische Formmasse noch weitere UV-Absorber wie Benzotriazole und substituierte Triazine.

[0004] Die US 6,297,300 beschreibt Carbonat-Polymere, die als UV-Absorber Cyanacrylsäureester wie 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan, zusammen mit einem Benzotriazol-Derivat und/oder einem Hydroxyphenyltriazin-Derivat enthalten, und deren Verwendung zur Herstellung von geformten Gegenständen.

[0005] Die WO 01/57124 beschreibt die Verwendung von Lichtschutzmitteln in klaren oder leicht gefärbten Kunststoffverpackungen zum Schutz der verpackten Produkte gegen die Einwirkung von Licht. Das Lichtschutzmittel ist unter Hydroxyphenylbenzotriazolen und tris-Aryl-s-triazinen ausgewählt. Neben einer Vielzahl zur Kombination mit den beschriebenen UV-Absorbern geeigneten Komponenten werden unter anderem auch ganz allgemein Hydroxybenzophenone und α -Cyanacrylate genannt. Ein Ausführungsbeispiel mit dieser Kombination findet sich nicht in der Anmeldung.

[0006] Die WO 96/15102 beschreibt 2-Cyanacrylsäureester als Lichtschutzmittel für organische Materialien wie kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, Kunststoffe oder Lacke. Ganz allgemein, ohne Beleg durch ein Ausführungsbeispiel, wird auch eine mögliche Kombination der 2-Cyanacrylsäureester mit weiteren Costabilisatoren erwähnt, wobei neben einer Vielzahl anderer auch 2-Hydroxybenzophenone genannt werden.

[0007] Die DE-A 100 58 290 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, die der Einwirkung von Wasser ausgesetzt sind und die gegen sichtbares und ultraviolettes Licht stabilisiert sind. Man fügt dem Polyolefin Lichtstabilisatoren zu, die ausgewählt sind unter a) Cyanacrylsäureestern, b) 4,4-Diarylbutadienen, c) Benzophenonen der Formel 1,



(1)

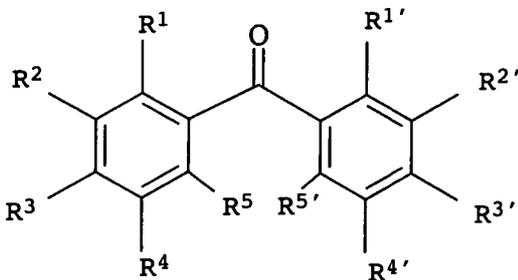
worin Y für H, OH oder COOR' steht, Z für OR' oder NR'R'' steht (worin R' und R'' für H, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl etc. stehen) und A für Wasserstoff oder SO₃H steht, und d) Zimtsäureestern sowie Gemischen davon. Als geeigneter Cyanacrylsäureester wird 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methan genannt. Aus den Formmassen lassen sich beispielsweise Verpackungen und Folien für Kosmetika und Lebensmittel herstellen.

[0008] Unbefriedigend bei den im Stand der Technik offenbarten Stabilisatoren beziehungsweise Stabilisatorzusammensetzungen ist die häufig geringe Dauer der Schutzwirkung. Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an Stabilisatorzusammensetzungen, die sich als UV-Filtersubstanzen für Verpackungen aus Kunststoff eignen. Die Stabilisatorzusammensetzung soll vorzugsweise mit hoher Extinktion absorbieren, photostabil und thermostabil sein und keine oder nur eine geringe Eigenfarbe im sichtbaren Bereich aufweisen.

Aufgabenstellung

[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bei Verwendung einer Stabilisatorzusammensetzung, enthaltend 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methan und wenigstens ein Benzophenon das verpackte Produkt besser vor UV-Strahlung geschützt wird als mit herkömmlichen UV-Absorbern oder UV-Absorbergemischen.

[0010] Ein Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung einer Stabilisatorzusammensetzung, enthaltend 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methan und wenigstens eine weitere vor Strahlung im ultravioletten Strahlungsbereich bis 400 nm schützende Verbindung, ausgewählt unter Benzophenonen der Formel I



(I)

worin

wenigstens einer der Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'} und R^{5'} für einen Rest OR⁶ steht und die übrigen unabhängig voneinander ausgewählt sind unter R⁶, OR⁶, COOR⁶, COO⁻M⁺, CONR⁶R⁷, SO₃R⁶, SO₃⁻M⁺ und NR⁶R⁷,

worin

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen und

M⁺ für ein Kationäquivalent steht,

in thermoplastischen Formmassen, wobei die Glasübergangstemperatur T_g der thermoplastischen Formmasse oberhalb 20 °C liegt und die Transmission der stabilisierten thermoplastischen Formmasse für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 300 und 370 nm nicht größer als 20 % und für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 410 und 800 nm nicht kleiner als 80 % ist, für Verpackungen zum Schutz der verpackten Produkte gegen die Einwirkung von Licht.

[0011] Für den Zweck der Erläuterung der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck „Alkyl“ geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugterweise C₁-C₁₂-Alkyl-, besonders bevorzugt C₁-C₈-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpro-

pyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl, Nonyl, Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und n-Eicosyl.

[0012] Der Ausdruck „Alkyl“ umfasst auch substituierte Alkylgruppen, welche z. B. 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten tragen können. Geeignete Substituenten sind z. B. Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Nitro, Cyano, Halogen, NE^1E^2 , $NE^1E^2E^{3+}$ (worin E^1 , E^2 , E^3 für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl stehen), Carboxyl, Carboxylat, $-SO_3H$ und Sulfonat. Der Ausdruck „Alkyl“ umfasst auch von den zuvor genannten Gruppen verschiedene Alkylgruppen, die durch wenigstens ein Heteroatom oder eine heteroatomhaltige Gruppe unterbrochen sind. Dazu zählen beispielsweise Polyalkylenoxide und Polyalkylenimine der Formeln $(CHR^bCH_2O)_yR^c$, $(CH_2N(E^1))_yR^c$, $(CH_2CH_2N(E^1))_yR^c$, worin R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, R^c und E^1 jeweils für gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen und y für eine ganze Zahl von 1 bis 250 steht.

[0013] Der Ausdruck „Alkenyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen, die in Abhängigkeit von der Kettenlänge eine oder mehrere Doppelbindungen tragen können. Bevorzugt sind C_2 - C_{20} -, besonders C_2 - C_{10} -Alkenylgruppen, wie Vinyl, Allyl oder Methallyl. Der Ausdruck „Alkenyl“ umfasst auch substituierte Alkenylgruppen, welche z. B. 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten tragen können. Geeignete Substituenten sind z. B. Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Nitro, Cyano, Halogen, NE^1E^2 , $NE^1E^2E^{3+}$ (worin E^1 , E^2 , E^3 für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl stehen), Carboxyl, Carboxylat, $-SO_3H$ und Sulfonat.

[0014] Der Ausdruck „Cycloalkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C_3 - C_8 -Cycloalkylgruppen, besonders bevorzugt C_5 - C_7 -Cycloalkylgruppen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. Die Cycloalkylgruppen können im Falle einer Substitution, im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten tragen. Diese sind vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor für die Alkylgruppen genannten.

[0015] Der Ausdruck „Cycloalkenyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung nichtaromatische, unsubstituierte oder substituierte cyclische Gruppen. Vorzugsweise handelt es sich um C_3 - bis C_8 -Cycloalkenylgruppen, die in Abhängigkeit von der Ringgröße eine oder mehrere Doppelbindungen tragen können.

[0016] Der Ausdruck „Heterocycloalkyl“ im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 4 bis 8, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1, 2 oder 3 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im Falle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2, 3 oder 4 Substituenten, vorzugsweise ausgewählt aus den für die Alkylgruppen genannten, tragen können. Beispielfür solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl-, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuranlyl, Tetrahydropyranlyl, Dioxanlyl genannt.

[0017] Der Ausdruck „Aryl“ umfasst ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste, die unsubstituiert oder substituiert sein können. Der Ausdruck „Aryl“ steht vorzugsweise für Phenyl, Tolylyl, Xylyl, Mesitylyl, Durylyl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Naphthacenyl, besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl, wobei diese Arylgruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 der zuvor für die Alkylgruppen genannten Substituenten tragen können.

[0018] Der Ausdruck „Hetaryl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder substituierte, heterocycloaromatische, ein- oder mehrkernige Gruppen, vorzugsweise die Gruppen Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Purinyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,3,4-Triazolyl und Carbazolyl, wobei diese heterocycloaromatischen Gruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3 Substituenten, vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor für die Alkylgruppen genannten tragen können.

[0019] Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C_1 - C_6 -Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol und n-Hexanol.

[0020] M^+ steht für ein Kationäquivalent, d. h. für ein einwertiges Kation oder den einer positiven Einfachladung entsprechenden Anteil eines mehrwertigen Kations. Vorzugsweise steht M^+ für ein Alkalimetallkation, wie z. B. Li^+ , Na^+ oder K^+ oder für ein Erdalkalimetallkation, für NH_4^+ oder eine quartäre Ammonium-Verbindung, wie sie durch Protonierung oder Quarternierung von Aminen erhältlich ist. Bevorzugt handelt es sich um Alkalimetallkationen, insbesondere um Natrium- oder Kaliumionen.

[0021] Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

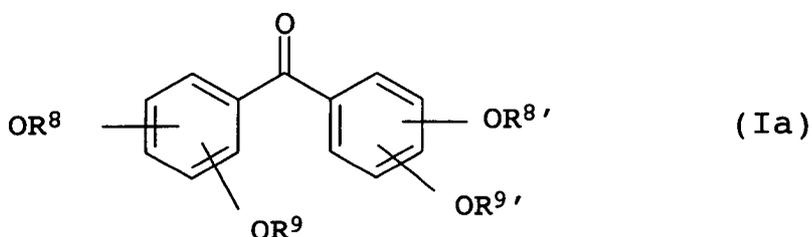
[0022] Vorteilhaft wird durch die Verwendung der Stabilisatorzusammensetzung, enthaltend 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methylpropan und wenigstens ein Benzophenon der Formel I in thermoplastischen Formmassen, wobei die Glasübergangstemperatur T_g der

thermoplastischen Formmasse oberhalb 20 °C liegt, das darin verpackte Produkt wirksam vor dem schädigenden Einfluss ultravioletter Strahlung geschützt. Besonders vorteilhaft ist, dass durch die erfindungsgemäße Verwendung in der thermoplastischen Formmasse auf einen zusätzlichen Einsatz weiterer W-Filtersubstanzen in dem verpackten Produkt selbst in der Regel verzichtet werden kann. Dieser Aspekt spielt insbesondere bei Lebensmitteln, Kosmetika, Parfums und Pharmazeutika eine wichtige Rolle.

[0023] Die erfindungsgemäß eingesetzte Stabilisatorzusammensetzung umfasst die Verbindung 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan, deren Herstellung in der WO 96/15102 beschrieben ist. Die Verbindung ist im Handel unter dem Namen Uvinul® 3030 von der BASF AG erhältlich.

[0024] In einer ersten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäß eingesetzte Stabilisatorzusammensetzung wenigstens ein Benzophenon der Formel I. Wenn die Verbindung der Formel I mehrere Substituenten R⁶ aufweist, so können diese gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben. Bevorzugt sind Benzophenone der Formel I, worin wenigstens einer der Reste R¹ und R^{1'} für OR⁶, insbesondere Hydroxy oder O-(C₁-C₁₀-Alkyl), steht. Bevorzugt sind die Reste R¹ und R^{1'} beide ausgewählt unter Hydroxy und O-(C₁-C₁₀-Alkyl). Besonders bevorzugt stehen die Reste R¹ und R^{1'} beide für Hydroxy.

[0025] Des Weiteren bevorzugt sind Benzophenone der allgemeinen Formel I, bei denen jeweils zwei der Reste R¹ bis R⁵ und zwei der Reste R^{1'} bis R^{5'} für OR⁶ stehen, wobei die Reste R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen. Vorzugsweise stehen die Reste R¹ bis R⁵ und R^{1'} bis R^{5'}, die nicht für OR⁶ stehen, für Wasserstoff. Die erfindungsgemäß eingesetzte Stabilisatorzusammensetzung enthält dann wenigstens ein Benzophenon der Formel Ia



worin

R⁸, R⁹, R^{8'} und R^{9'} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

[0026] In der Formel Ia sind die Reste R⁸, R^{8'}, R⁹ und R^{9'} unabhängig voneinander vorzugsweise ausgewählt unter Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl. Besonders bevorzugt steht einer der Reste R⁸ oder R^{8'} für Wasserstoff und der andere Rest für Wasserstoff oder Methyl. Besonders bevorzugt steht einer der Reste R⁹ oder R^{9'} für Wasserstoff und der andere Rest für Wasserstoff oder Methyl. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen R⁸, R^{8'}, R⁹ und R^{9'} jeweils für Wasserstoff.

[0027] Besonders bevorzugt sind solche Benzophenone der allgemeinen Formel Ia, in denen die Reste OR⁸ und OR^{8'} jeweils ortho-ständig zur Carbonylgruppe angeordnet sind. Des Weiteren bevorzugt sind die Reste OR⁹ und OR^{9'} jeweils para-ständig zur Carbonylgruppe angeordnet. Besonders geeignete Benzophenone der allgemeinen Formel I sind 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, im Handel z. B. als Uvinul® 3050 von der BASF AG erhältlich, und 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, im Handel z. B. als Uvinul® 3049 von der BASF AG erhältlich.

[0028] Die Benzophenone der Formel I vermögen vorzugsweise im Wellenlängenbereich unterhalb 400 nm zu absorbieren. Benzophenone weisen in der Regel allerdings eine Eigenfarbe im sichtbaren Wellenlängenbereich auf. Dies ist für die Verwendung in transparenten Kunststoffverpackungen nachteilig, da der Kunststoff durch die Eigenfarbe des Benzophenons eingefärbt wird. Überraschenderweise ist die Eigenfarbe der erfindungsgemäß eingesetzten Stabilisatorzusammensetzung in der Regel geringer als die Eigenfarbe des Benzophenons. Außerdem zeichnen sie sich durch eine gute Kompatibilität mit 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan aus.

[0029] Vorzugsweise ist die Transmission der stabilisierten thermoplastischen Formmasse für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 300 nm und 370 nm nicht größer als 10 %. Vorzugsweise ist die Transmission der stabilisierten thermoplastischen Formmasse für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 420 nm und 800 nm größer als 90 %.

[0030] Als thermoplastische Formmassen kommen grundsätzlich alle Thermoplaste mit einer Glasübergangstemperatur T_G von oberhalb 20 °C in Betracht, die üblicherweise im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent sind. Dazu zählen sowohl Homo- und Copolymere als auch Polymerblends.

[0031] Ein geeignetes Verfahren zur Abschätzung der Glasübergangstemperatur T_G von Polymerblends wird z. B. von Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956]) beschrieben. Danach gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Näherung

$$1/T_g = X^1/T_g^1 + X^2/T_g^2 + \dots X^n/T_g^n$$

wobei X^1, X^2, \dots, X^n die Massenbrüche 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed, J. Wiley, New York 1989 bekannt.

[0032] Unter thermoplastischen Formmassen mit einer Glasübergangstemperatur T_g oberhalb 20 °C sollen im Rahmen dieser Erfindung nicht Homopolymere eines Polyolefins oder Copolymere aus einem Polyolefin als Hauptmonomer mit anderen Monomeren als Comonomeren verstanden werden.

[0033] In der ersten Ausführungsform der Erfindung enthält die thermoplastische Formmasse vorzugsweise wenigstens ein Polymer, das ausgewählt ist unter Homo- und Copolymeren von Polyestern wie Polyalkylenterephthalat, Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Homo- und Copolymeren von Polyvinylaromaten, halogenhaltigen Polymeren, Polymeren, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, Polysulfonen, Polyethersulfonen und Polyetherketonen. Bevorzugt sind Polymere und Polymergemische (Polymerblends), die sich zu hochtransparenten, glasklaren Verpackungen verarbeiten lassen.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die thermoplastische Formmasse als Polymere wenigstens einen Polyester, vorzugsweise wenigstens einen linearen Polyester. Geeignete Polyester und Copolyester sind in der EP-A-0678376, EP-A-0 595 413 und US 6,096,854 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Polyester sind bekanntermaßen Kondensationsprodukte aus einem oder mehreren Polyolen und einer oder mehreren Polycarbonsäuren. In linearen Polyestern ist das Polyol ein Diol und die Polycarbonsäure eine Dicarbonsäure. Die Diolkomponente kann unter Ethylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol und 1,3-Cyclohexandimethanol ausgewählt sein. Ferner kommen Diole in Betracht, deren Alkylkette durch nicht benachbarte Sauerstoffatome ein- oder mehrfach unterbrochen ist. Hierzu zählen Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol und dergleichen. In der Regel enthält das Diol 2 bis 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatome. Cycloaliphatische Diole können in Form ihres cis- oder trans-Isomeren oder als Isomerengemisch eingesetzt werden. Die Säurekomponente kann eine aliphatische, alicyclische oder aromatische Dicarbonsäure sein. Die Säurekomponente linearer Polyester ist in der Regel ausgewählt unter Terephthalsäure, Isophthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandisäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und Gemische davon. Selbstverständlich kann man auch die funktionellen Derivate der Säurekomponente wie Anhydride oder Halogenide, vorzugsweise Chloride, einsetzen. Bevorzugte Polyester sind Polyalkylenterephthalate, und Polyalkylnaphthalene, die durch Kondensation von Terephthalsäure beziehungsweise Naphthalindicarbonsäure mit einem aliphatischen Diol erhältlich sind.

[0035] Insbesondere bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind Polyethylenterephthalate (PET), die man durch Kondensation von Terephthalsäure mit Diethylenglykol erhält. PET ist des Weiteren auch durch Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglykol unter Abspaltung von Methanol zum Bis(2-hydroxyethyl)terephthalat und dessen Polykondensation unter Freisetzung von Ethylenglykol erhältlich. Weitere bevorzugte Polyester sind Polybutylenterephthalate (PBT), die durch Kondensation von Terephthalsäure mit 1,4-Butandiol erhältlich sind, Poly(ethylen-2,6-naphthalat)e (PEN), Poly(1,4-cyclohexandimethylenterephthalat)e (PCT), sowie Copolyester von Polyethylenterephthalat mit Cyclohexandimethanol (PDCT), Copolyester von Polybutylenterephthalat mit Cyclohexandimethanol. Ebenso bevorzugt sind sowie Copolymerisate, Umesterungsprodukte und Gemische (Blends) der zuvor genannten Polyalkylenterephthalate. Besonders geeignete thermoplastische Formmassen sind ausgewählt unter Poly- oder Copolykondensaten der Terephthalsäure wie Poly- oder Copolyethylenterephthalat (PET oder Co-PET oder PETG), Poly(ethylen-2,6-naphthalat)en (PEN) oder PEN/PET-Copolymerisaten und PEN/PET-Blends. Die genannten Copolymerisate und Blends können in Abhängigkeit von ihrem Herstellungsverfahren auch Anteile von Umesterungsprodukten enthalten.

[0036] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die thermoplastische Formmasse als Polymere Polycarbonate. Polycarbonate entstehen z. B. durch Kondensation von Phosgen oder Kohlendioxid mit Diphenylcarbonat oder Dimethylcarbonat mit Dihydroxyverbindungen. Geeignete Dihydroxyverbindungen sind aliphatische oder aromatische Dihydroxyverbindungen. Als aromatische Dihydroxyverbindungen seien beispielsweise Bisphenole wie 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol-A), Tetraalkylbisphenol-A, 4,4-(meta-Phenylendiisopropyl)diphenol (Bisphenol M), 4,4-(para-Phenylendiisopropyl)diphenol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (BP-TMC), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-phenylethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan (Bisphenol-Z) sowie gegebenenfalls deren Gemische genannt. Die Polycarbonate können durch Verwendung geringer Mengen an Verzweigern verzweigt werden. Zu den geeigneten Verzweigern zählen Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan; 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol; 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-hep-

tan; 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol; 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan; Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan; 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol; 2,6-Bis(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol; 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan; Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-orthoterephthalsäureester; Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan; Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan; $\alpha, \alpha', \alpha''$ -Tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzol; 2,4-Dihydroxybenzoesäure; Trimesinsäure; Cyanurchlorid; 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol, 1,4-Bis-(4',4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol und insbesondere 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan und Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

[0037] Zum Kettenabbruch eignen sich beispielsweise Phenole wie Phenol, Alkylphenole wie Kresol und 4-tert.-Butylphenol, Chlorphenol, Bromphenol, Cumylphenol oder deren Mischungen. Der Anteil an Kettenabrechern beträgt in der Regel 1 bis 20 Mol-%, pro Mol an Dihydroxyverbindung.

[0038] In einer weiteren geeigneten Ausführungsform der Erfindung enthält die thermoplastische Formmasse Polymere, die sich von α, β - ungesättigten Säuren und deren Derivaten herleiten, z. B. Poly(meth)acrylate wie Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyethylmethacrylat.

[0039] In einer weiteren geeigneten Ausführungsform der Erfindung enthält die thermoplastische Formmasse als Polymer ein Vinylaromathomo- oder Copolymer wie Polystyrol (PS) oder Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen und/oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethylacrylat, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Methymethacrylat-Butadien-Styrol (MBS).

[0040] In einer weiteren geeigneten Ausführungsform der Erfindung enthält die thermoplastische Formmasse halogenhaltige Polymere wie Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie deren Copolymere mit beispielsweise (Meth)acrylat(en), Acrylnitril etc.

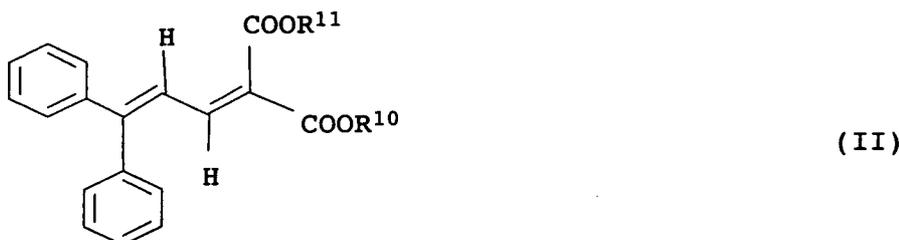
[0041] In einer weiteren geeigneten Ausführungsform der Erfindung enthält die thermoplastische Formmasse Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten wie Polyvinylacetat (PVAC) und Polyvinylalkohol (PVAL).

[0042] In einer weiteren geeigneten Ausführungsform der Erfindung enthält die thermoplastische Formmasse als Polymere Polysulfone, Polyethersulfone oder Polyetherketone.

[0043] Wahlweise enthält die erfindungsgemäß verwendete Stabilisatorzusammensetzung zusätzlich wenigstens einen weiteren Lichtstabilisator, der Lichtstrahlung im UV-A- (320 bis 400 nm) und/oder UV-B-Bereich (280 bis 320 nm) absorbiert und/oder weitere Stabilisatoren, wobei die Mitverwendung von Stabilisatoren dann dem Schutz der thermoplastischen Formmasse dient. Bevorzugt absorbiert der weitere Lichtstabilisator UV-A-Strahlung, insbesondere im Wellenlängenbereich von 370 bis 400 nm. Selbstverständlich muss der zusätzlich verwendete Lichtstabilisator mit der Stabilisatorzusammensetzung kompatibel sein. Vorzugsweise ist er im sichtbaren Bereich farblos oder weist nur eine geringe Eigenfärbung auf. Vorzugsweise weisen die gegebenenfalls mitverwendeten Lichtstabilisatoren beziehungsweise Stabilisatoren eine hohe Migrationsechtheit und Temperaturbeständigkeit auf. Geeignete Lichtstabilisatoren und weitere Stabilisatoren sind beispielsweise aus den Gruppen a') bis i') ausgewählt:

- a') 4,4-Diarylbutadiene,
- b') Zimtsäureester,
- c') Triazinverbindungen,
- d') 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole,
- e') 2-Hydroxybenzophenone,
- f') Diphenylcyanacrylate,
- g') Oxamide,
- h') 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine und
- i') sterisch gehinderte Amine.

[0044] Zur Gruppe a') der 4,4-Diarylbutadiene zählen beispielsweise Verbindungen der Formel II.



[0045] Die Verbindungen sind aus der EP-A-916 335 bekannt. Die Substituenten R¹⁰ und/oder R¹¹ bedeuten bevorzugt C₁-C₈-Alkyl und C₅-C₈-Cycloalkyl.

[0046] Zur Gruppe b') der Zimtsäureester zählen beispielsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-isoamylester, 4-Me-

thoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, Methyl- α -methoxycarbonylcinnamat, Methyl- α -cyano- β -methylp-methoxycinnamat, Butyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxy-cinnamat und Methyl- α -methoxycarbonyl-p-methoxycinnamat.

[0047] Zur Gruppe c') der Triazinverbindungen zählen beispielsweise 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-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat und 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat.

[0048] Zur Gruppe d') der 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole zählen beispielsweise 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-Tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α , α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chloro-benzotriazol, 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)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)-phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Produkt der Veresterung von 2-[3'-Tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂, mit R = 3'-Tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl und Gemische davon.

[0049] Zur Gruppe e') der 2-Hydroxybenzophenone zählen beispielsweise die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivate.

[0050] Zur Gruppe f') der Acrylate zählen beispielsweise Ethyl- α -cyano- β , β -diphenylacrylat und Isooctyl- α -cyano- β , β -diphenylacrylat, Zur Gruppe g') der Oxamide zählen beispielsweise 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxyoxanilid, 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 dessen Mischung mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid sowie Mischungen von ortho-, para-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Mischungen von ortho- und para-Ethoxy disubstituierten Oxaniliden.

[0051] Zur Gruppe h') der 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine zählen 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-butyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-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-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin und 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.

[0052] Zur Gruppe i') der sterisch gehinderten Amine zählen beispielsweise Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensationsprodukt aus 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethylendiamin und 4-Tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)nitroliacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butan-tetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethylen)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, das Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin, das Kondensationsprodukt aus 2-Chloro-4,6-bis(4-n-butylamino)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, das Kondensationsprodukt aus 2-Chloro-4,6-di-(4-n-butylamino)-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dode-

cyl-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)pyrrolidin-2,5-dion, eine Mischung aus 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, das Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin, das Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazin, 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, N-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]-decan, das Kondensationsprodukt aus 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4.5]decan und Epichlorhydrin, die Kondensationsprodukte aus 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Tetramethylolacetylendiharnstoffen und Poly(methoxypropyl-3-oxy)-[4-(2,2,6,6-tetramethyl)piperidinyl]siloxan, Copolymere aus (partiell) N-piperidin-4-yl substituiertem Maleinsäureimid und einem Gemisch von α -Olefinen wie z. B. Uvinul 5050H (BASF AG). Die zugefügten sterisch gehinderten Amine dienen dem Schutz der thermoplastischen Formmasse.

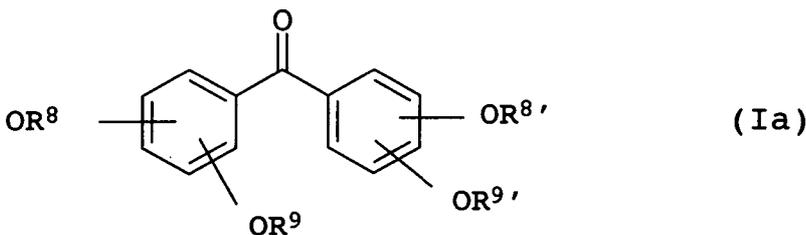
[0053] Üblicherweise fügt man der thermoplastischen Formmasse 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,02 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der thermoplastischen Formmasse zu. Unter dem Gesamtgewicht der thermoplastischen Formmasse versteht man das Gewicht der mit der Stabilisatorzusammensetzung versetzten thermoplastischen Formmasse (thermoplastische Formmasse + Summe aller Stabilisatoren). Enthält die erfindungsgemäß eingesetzte Stabilisatorzusammensetzung 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan, wenigstens ein Benzophenon sowie weitere Stabilisatoren, so beziehen sich die Mengenangaben auf die Summe aller Stabilisatoren.

[0054] Das Gewichtsverhältnis von 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan zur Verbindung I liegt üblicherweise im Bereich von 30:1 bis 1:10, vorzugsweise 10:1 bis 1:5 und insbesondere 8:1 bis 1:1.

[0055] Wird wenigstens ein weiterer Lichtstabilisator oder Stabilisator der Gruppen a' bis i' mitverwendet, so wird er in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20, Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Stabilisatorzusammensetzung mitverwendet. Bei Mitverwendung wenigstens eines sterisch gehinderten Amins liegt die Konzentration an sterisch gehindertem Amin in der Regel zwischen 0,01 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 – 3,00 Gew.-% und insbesondere 0,20 – 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der thermoplastischen Formmasse.

[0056] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich die Benzophenone der allgemeinen Formel Ia auch für den Einsatz in Stabilisatorzusammensetzungen eignen, die für die Verwendung in thermoplastischen Formmassen bestimmt sind, deren Glasübergangstemperatur 20°C oder weniger beträgt.

[0057] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer Stabilisatorzusammensetzung, enthaltend 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan und wenigstens eine weitere vor Strahlung im ultravioletten Strahlungsbereich bis 400 nm schützende Verbindung, ausgewählt unter Benzophenonen der Formel Ia,



worin

R^8 , R^9 , $R^{8'}$ und $R^{9'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

in thermoplastischen Formmassen, wobei die Transmission der stabilisierten Formmasse für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 300 und 370 nm nicht größer als 20 % und für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 410 und 800 nm nicht kleiner als 80 % ist, für Verpackungen zum Schutz der verpackten Produkte gegen die Einwirkung von Licht.

[0058] Bezüglich geeigneter und bevorzugter Verbindungen der Formel Ia wird auf die vorherigen Ausführungen Bezug genommen.

[0059] Bei Verwendung einer Stabilisatorzusammensetzung, enthaltend 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan und wenigstens ein Benzophenon der Formel Ia, enthält die thermoplastische Formmasse vorzugsweise wenigstens ein Polymer, das ausgewählt ist unter Polyolefinen, Polyestern, Polycarbonaten, Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polystyrol, Copolymeren des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten, halogenhaltigen Polymeren, Polymeren, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, Poly-

sulfonen, Polyethersulfonen, Polyetherketonen.

[0060] Bezüglich geeigneter und bevorzugter Polyester, Polycarbonate, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polystyrol, Copolymere des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten, halogenhaltigen Polymeren, Polymeren, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone wird ausdrücklich auf das zuvor Gesagte Bezug genommen.

[0061] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff "Polyolefin" alle Polymere, die aus Olefinen ohne weitere Funktionalität aufgebaut sind, wie Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, lineares Polybuten-1 oder Polyisobutylen oder Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen. Bevorzugte Polyolefine sind die Homopolymere und Copolymere des Ethylens, sowie die Homopolymere und Copolymere des Propylens.

Ethylen-Polymere:

[0062] Geeignete Polyethylen (PE)-Homopolymere sind z.B.:

- PE-LD (LD = low density), erhältlich z. B. nach dem Hochdruckverfahren (ICI) bei 1000 bis 3000 bar und 150 bis 300°C mit Sauerstoff oder Peroxiden als Katalysatoren in Autoklaven oder Rohrreaktoren. Stark verzweigt mit unterschiedlich langen Verzweigungen, Kristallinität 40 bis 50 %, Dichte 0,915 bis 0,935 g/cm³, mittlere Molmasse bis 600 000 g/mol.
- PE-LLD (LLD = linear low density), erhältlich mit Metallkomplex-Katalysatoren im Niederdruckverfahren aus der Gasphase, aus einer Lösung (z. B. Benzin), in einer Suspension oder mit einem modifizierten Hochdruckverfahren. Schwach verzweigt mit in sich unverzweigten Seitenketten, Molmassen höher als bei PE-LD.
- PE-HD (HD = high density), erhältlich nach dem Mitteldruck-(Phillips) und Niederdruck-(Ziegler)-Verfahren. Nach Phillips bei 30 bis 40 bar, 85 bis 180°C, Chromoxid als Katalysator, Molmassen etwa 50 000 g/mol. Nach Ziegler bei 1 bis 50 bar, 20 bis 150°C, Titanhalide, Titanester oder Aluminiumalkyle als Katalysatoren, Molmasse etwa 200 000 bis 400 000 g/mol. Durchführung in Suspension, Lösung, Gasphase oder Masse. Sehr schwach verzweigt, Kristallinität 60 bis 80 %, Dichte 0,942 bis 0,965 g/cm³.
- PE-HD-HMW (HMW = high molecular weight), erhältlich nach Ziegler-, Phillips- oder Gasphasenmethode. Hohe Dichte und hohe Molmasse.
- PE-HD-UHMW (UHMW = ultra high molecular weight) erhältlich mit modifizierten Ziegler-Katalysator, Molmasse 3 000 000 bis 6 000 000 g/mol.

[0063] Besonders geeignet ist Polyethylen, das in einem Gasphasenwirbelbettverfahren unter Verwendung von (üblicherweise geträgerten) Katalysatoren hergestellt wird, z.B. Lupolen[®] (Basell).

[0064] Besonders bevorzugt ist Polyethylen, das unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wird. Derartiges Polyethylen ist z.B. als Luflexen[®] (Basell) im Handel erhältlich.

[0065] Als Ethylen-Copolymere sind alle handelsüblichen Ethylen-Copolymere geeignet, beispielsweise Luflexen[®] -Typen (Basell), Nordel[®] und Engage[®] (Dow, DuPont). Als Comonomere sind z. B. α -Olefine mit 3 bis 10 C-Atomen geeignet, insbesondere Propylen, But-1-en, Hex-1-en und Oct-1-en, außerdem Alkylacrylate und -methacrylate mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere Butylacrylat. Weitere geeignete Comonomere sind Diene wie z.B. Butadien, Isopren und Octadien. Weitere geeignete Comonomere sind Cycloolefine, wie Cyclopenten, Norbornen und Dicyclopentadien.

[0066] Bei den Ethylen-Copolymeren handelt es sich üblicherweise um statistische Copolymere oder Block- oder Impactcopolymere. Geeignete Block- oder Impactcopolymere aus Ethylen und Comonomeren sind z. B. Polymere, bei denen man in der ersten Stufe ein Homopolymer des Comonomeren oder ein statistisches Copolymer des Comonomeren, beispielsweise mit bis zu 15 Gew.-% Ethylen herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Comonomer-Ethylen-Copolymer mit Ethylengehalten von 15 bis 80 Gew.-% hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Comonomer-Ethylen-Copolymer hinzupolymerisiert, dass das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen Anteil von 3 bis 60 Gew.-% aufweist.

[0067] Die Polymerisation zur Herstellung der Ethylen-Comonomer-Copolymere kann mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems erfolgen. Es können aber auch Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt werden.

Propylen-Polymere:

[0068] Unter der Bezeichnung Polypropylen sollen nachfolgend sowohl Homo- als auch Copolymere des Propylens verstanden werden. Copolymere des Propylens enthalten in untergeordneten Mengen mit Propylen copolymerisierbare Monomere, beispielsweise C₂-C₈-Alk-1-ene wie u.a. Ethylen, But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en. Es können auch zwei oder mehr verschiedene Comonomere verwendet werden.

[0069] Geeignete Polypropylene sind u.a. Homopolymere des Propylens oder Copolymere des Propylens mit bis zu 50 Gew.-% einpolymerisierter anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen. Die Copolymere des Propylens sind hierbei statistische Copolymere oder Block- oder Impactcopolymere. Sofern die Copolymere des Propylens statistisch aufgebaut sind, enthalten sie im allgemeinen bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, andere Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen, insbesondere Ethylen, But-1-en oder ein Gemisch aus Ethylen und But-1-en.

[0070] Geeignete Block- oder Impactcopolymere des Propylens sind z. B. Polymere, bei denen man in der ersten Stufe ein Propylenhomopolymer oder ein statistisches Copolymer des Propylens mit bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Propylen-Ethylen-Copolymer mit Ethylengehalten von 15 bis 80 Gew.-%, wobei das Propylen-Ethylen-Copolymer zusätzlich noch weitere C₄-C₈-Alk-1-ene enthalten kann, hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Propylen-Ethylen-Copolymer hinzupolymerisiert, daß das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen Anteil von 3 bis 60 Gew.-% aufweist.

[0071] Die Polymerisation zur Herstellung von Polypropylen kann mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems erfolgen. Dabei werden insbesondere solche Katalysatorsysteme verwendet, die neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente a) noch Cokatalysatoren in Form von organischen Aluminiumverbindungen b) und Elektronendonorenverbindungen c) aufweisen.

[0072] Es können aber auch Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt werden.

[0073] Die Herstellung der Polypropylene wird üblicherweise durch Polymerisation in wenigstens einer, häufig auch in zwei oder noch mehr hintereinandergeschalteten Reaktionszonen (Reaktorkaskade), in der Gasphase, in einer Suspension oder in einer flüssigen Phase (Bulkphase) durchgeführt. Es können die üblichen, für die Polymerisation von C₂-C₈-Alk-1-enen verwendeten Reaktoren eingesetzt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, Schleifenreaktoren, Pulverbettreaktoren oder wirbelbettreaktoren.

[0074] Die Polymerisation zur Herstellung der verwendeten Polypropylene wird unter üblichen Reaktionsbedingungen bei Temperaturen von 40 bis 120°C, insbesondere von 50 bis 100°C und Drücken von 10 bis 100 bar, insbesondere von 20 bis 50 bar vorgenommen.

[0075] Geeignete Polypropylene weisen in der Regel eine Schmelzflußrate (MFR), nach ISO 1133, von 0,1 bis 200 g/10 min., insbesondere von 0,2 bis 100 g/10 min., bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg, auf.

[0076] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die thermoplastische Formmasse wenigstens ein Polyolefin. Bevorzugte Polyolefine enthalten wenigstens ein Monomer einpolymerisiert, das ausgewählt ist unter Ethylen, Propylen, But-1-en, Isobutylen, 4-Methyl-1-penten, Butadien, Isopren und Mischungen davon. Geeignet sind Homopolymere, Copolymere aus den genannten Olefinmonomeren und Copolymere aus wenigstens einem der genannten Olefine als Hauptmonomer und anderen Monomeren (wie z. B. Vinylaromaten) als Comonomeren.

[0077] Besonders bevorzugte Polyolefine sind Polyethylen-Homopolymere niedriger Dichte (PE-LD) und Polypropylen-Homopolymere. Ein bevorzugtes Polypropylen-Homopolymer ist beispielsweise biaxial orientiertes Polypropylen (BOPP).

[0078] Sofern als thermoplastische Formmassen Polyolefine in Betracht kommen, so werden sie in der Regel mit sterisch gehinderten Aminien, wie beispielsweise zuvor genannt, stabilisiert.

[0079] Bezüglich des Anteils an 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan in der thermoplastischen Formmasse, des Gewichtsverhältnisses von 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan zu dem Benzophenon der Formeln Ia sowie der Mitverwendung weiterer Lichtstabilisatoren oder Stabilisatoren wird ausdrücklich auf das zuvor Gesagte Bezug genommen.

[0080] Des Weiteren wird auch bezüglich der Transmission der thermoplastischen Formmasse in dieser Ausführungsform der Erfindung ausdrücklich auf das zuvor Gesagte Bezug genommen.

[0081] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Schutz verpackter Produkte vor ultravioletter Strahlung, bei dem man zur Herstellung der Verpackung eine thermoplastische Formmasse einsetzt, die eine erfindungsgemäß zur Anwendung kommende Stabilisatorzusammensetzung enthält.

[0082] Die erfindungsgemäß verwendeten Lichtstabilisatoren und, sofern vorhanden die weiteren Stabilisatoren, werden der thermoplastischen Formmasse zugefügt. Das Zufügen erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch Abmischen mit der thermoplastischen Formmasse. So kann man die erfindungsgemäß verwendeten Lichtstabilisatoren und gegebenenfalls die weiteren Stabilisatoren auch dem Ausgangsmonomeren (Olefinmonomeren) zufügen und die Mischung aus Monomeren und Stabilisatoren polymerisieren. Ebenso kann man die Stabilisatoren während der Polymerisation der Olefinmonomeren zufügen. Voraussetzung für eine Zugabe vor oder während der Polymerisation ist, dass die Stabilisatoren bei den Polymerisationsbedingungen stabil sind, sich also nicht oder nur wenig zersetzen.

[0083] Bevorzugt fügt man die erfindungsgemäß verwendeten Lichtstabilisatoren und, sofern vorhanden die

weiteren Stabilisatoren, der fertigen thermoplastischen Formmasse hinzu. Dies geschieht in üblicher Weise nach an sich bekannten Mischverfahren, beispielsweise unter Aufschmelzen bei Temperaturen von 150 bis 300 °C. Die Komponenten können jedoch auch ohne Schmelzen "kalt" vermischt werden und das pulvrige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

[0084] Es versteht sich, daß man 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl]propan und wenigstens ein Benzophenon der Formeln I beziehungsweise Ia sowie gegebenenfalls weitere Stabilisatoren gemeinsam oder getrennt voneinander, auf einmal, portionsweise oder kontinuierlich, über die Zeit konstant oder entlang eines Gradienten, zufügen kann. Beispielsweise kann man einen Teil der erfindungsgemäß eingesetzten Stabilisatorzusammensetzung bereits während der Polymerisation der Olefinmonomeren zufügen und den Rest erst dem fertigen Polymer zufügen, oder man kann die gesamte Stabilisatorzusammensetzung dem fertigen Polymer zufügen.

[0085] Bevorzugt erfolgt die Abmischung in einem üblichen Extruder, wobei die Komponenten gemischt oder einzeln beispielsweise vollständig über einen Trichter in den Extruder eingeführt oder auch anteilig an späterer Stelle des Extruders zum geschmolzenen oder festen, im Extruder befindlichen Produkt eingeführt werden können. Für die Schmelzextrusion sind beispielsweise Ein- oder Zweischneckenextruder besonders geeignet. Ein Zweischneckenextruder ist bevorzugt.

[0086] Die erhaltenen Mischungen können beispielsweise pelletiert oder granuliert, oder nach allgemein bekannten Verfahren, beispielsweise durch Extrusion, Spritzguss, Aufschäumen mit Treibmitteln, Tiefziehen, Hohlkörperblasen oder Kalendrierung, verarbeitet werden.

[0087] Aus den Formmassen lassen sich Formkörper (auch Halbzeuge, Folien, Filme und Schäume) aller Art herstellen, beispielsweise Verpackungen und Folien, beispielsweise für Textilien, insbesondere Verpackungen für Kosmetika, Parfüms und Pharmazeutika und Verpackungen und Folien für Lebensmittel, Getränkeflaschen oder Verpackungen für Reinigungsmittel. Des Weiteren lassen sich aus den Formmassen Stretchfolien herstellen. Stretchfolien können beispielsweise als Umverpackungen zum Einwickeln von bereits verpackten Gütern Verwendung finden. Die Umverpackung schützt dann hauptsächlich die Verpackung des Produktes vor dem schädigenden Einfluss der UV-Strahlung, beispielsweise vor dem Verbleichen.

[0088] Grundsätzlich lässt sich jedes Produkt durch eine Verpackung, die die erfindungsgemäß verwendete Stabilisatorzusammensetzung enthält, schützen. Vorzugsweise ist das zu schützende Produkt ausgewählt unter kosmetischen Produkten, pharmazeutischen Produkten, Parfüms, Lebensmitteln und Reinigungsmitteln. Zu den geeigneten kosmetischen Produkten gehören Seife, Körperlotion, Hautcreme, Duschbad, Schaumbad, Körperspray, Make-up, Eyeliner, Wimperntusche, Rouge, Lippenstift, Haarshampoo, Haarkonditioner, Haargel, Haarwachs, Haarwasser, Nagellack, Nagellackentferner, etc. Zu den geeigneten pharmazeutischen Produkten gehören pharmazeutische Zusammensetzungen oder Arzneistoffe in Form von Tabletten, Pillen, Dragees, Suppositorien, Lösungen, Trockensaft, Suspensionen und dergleichen. Zu den geeigneten Lebensmitteln gehören carbonated und nicht-carbonated Softdrinks wie Limonade, kohlenstoffhaltige Getränke wie Bier oder Fruchtsaft/kohlenstoffhaltiges Wasser, nichtkohlenstoffhaltige Getränke wie Wein, Fruchtsaft, Tee oder Kaffee, Obst, Fleisch, Wurst, Milchprodukte wie Milch, Joghurt, Butter oder Käse, tierische und pflanzliche Fette, Backwaren, Nudeln, Gewürze, Soßen, Pasten, Pestos, Fonds, Marks, Ketchups, Dressings usw. Zu den geeigneten Reinigungsmitteln gehören Haushaltsreiniger und Industriereiniger.

[0089] Besonders bevorzugt setzt man die erfindungsgemäß zur Anwendung kommende Stabilisatorzusammensetzung in thermoplastischen Formmassen ein, die Polyolefine enthalten, für Agrarfolien und Verpackungsfolien, in biaxial orientiertem Polypropylen für Wickelstretchfolien, in Polyethylenterephthalat oder Polyethylennaphthalat für Flaschen und andere Verpackungsgebilde, in Polystyrol für Blisterverpackungen und andere Verpackungsgebilde, in Polycarbonat für Flaschen, Flakons und andere Verpackungsgebilde, in Polyvinylchlorid für Verpackungsgebilde und Folien oder in Polyvinylalkohol zur Herstellung von Folien.

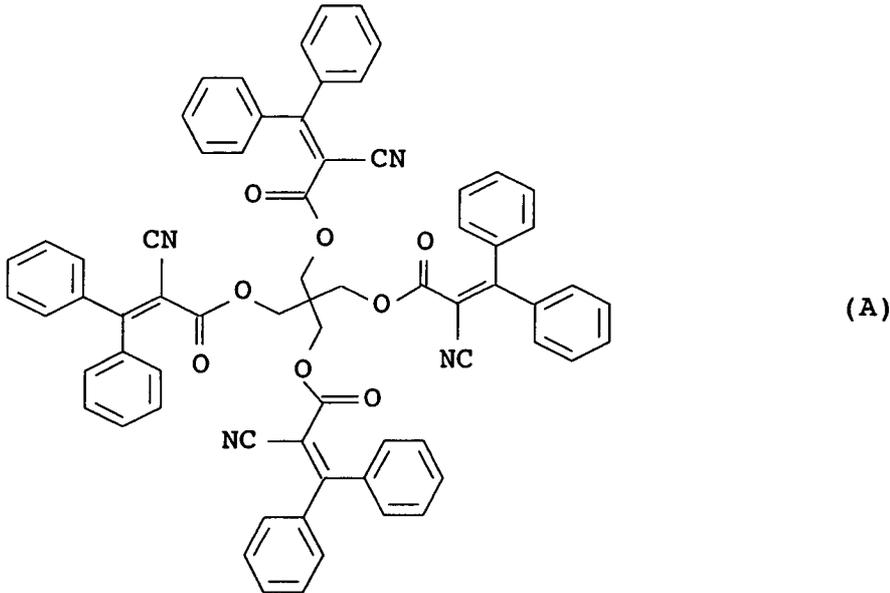
[0090] Gegebenenfalls können die Folien aus unterschiedlichen Polymeren durch Kaschieren oder als Extrusionslaminare miteinander zu Verbundfolien kombiniert werden. Durch mono- oder biaxiales Recken lassen sich gegebenenfalls die Eigenschaften verbessern. Man nutzt dies beispielsweise zur Herstellung von Schrumpffolien aus. Schrumpffolien lassen sich beispielsweise aus Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polyvinylidenchlorid oder Polyvinylchlorid herstellen.

[0091] Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Stabilisatorzusammensetzung aus thermoplastischen Formmassen hergestellten Verpackungen zeichnen sich durch besondere Qualitätsmerkmale aus. Im Vergleich gegenüber den mit der Vergleichszusammensetzung stabilisierten Verpackungen findet eine Schädigung der verpackten Produkte durch W-Strahlung in geringerem Maße statt.

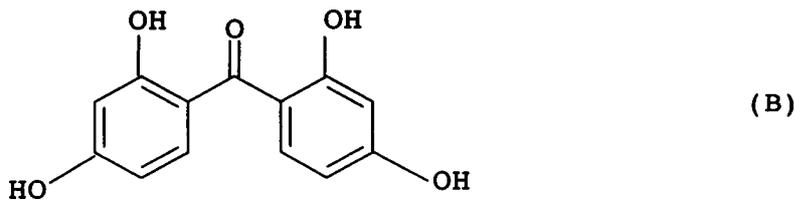
[0092] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

[0093] Als Lichtstabilisatoren wurden verwendet:

1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl]propan



Es wurde das Produkt Uvinul® 3030 von BASF AG verwendet.
– Benzophenon der Formel



Es wurde das Produkt Uvinul® 3050 von BASF AG verwendet.

Ausführungsbeispiel

I. Herstellung der Abmischungen und Probenkörper

Folie 1

[0094] Als thermoplastische Formmasse wurde ein Polyethylenterephthalat, Polyclear T 94, der Fa. Terhell & Co GmbH verwendet. Das Polyethylenterephthalat wurde mit 0,13 Gew.-% des Lichtstabilisators A und 0,07 Gew.-% des Lichtstabilisators B und kalt vorgemischt. Die Mischung wurde danach bei 275 °C aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Schmelze wurde ausgetragen, granuliert und zu ca. 300 µm dicken Folien extrudiert.

Folie 2 (Kontrolle):

[0095] Die Herstellung erfolgte auf die zuvor beschriebene Weise, aber man verwendete keinen Stabilisator.

Folie 3 (Vergleich)

[0096] Die Herstellung erfolgte wie bei Folie 1 beschrieben, jedoch verwendete man als Stabilisator 0,2 Gew.-% des Stabilisators A.

Folie 4 (Vergleich)

[0097] Die Herstellung erfolgte wie bei Folie 1 beschrieben, jedoch verwendete man als Stabilisator 0,2 Gew.-% des Stabilisators B.

II. Anwendungstechnische Prüfung der Folien

[0098] Die Bestimmung der Schutzwirkung gegen ultraviolette Strahlung erfolgte durch Ermittlung der Farbänderung von Wollproben bekannter Lichtechtheit gemäß Wollskala EN ISO 105-B01, die durch eine wie oben beschriebene Folie geschützt wurden. Zu diesen Zweck legte man die Folien 1 und 2 jeweils auf Wollgewebe der Lichtechtheit 4 und 5 und bestrahlte anschließend das durch die Folie geschützte Wollgewebe gemäß DIN 54004. Die Lichtechtheitsskala reicht von 1 bis 8, wobei 1 für eine unzureichende Lichtechtheit und 8 für eine hohe Lichtechtheit steht. Die Folie 2 enthielt keinen Lichtstabilisator und diente zur Kontrolle. Außerdem bestrahlte man zur Kontrolle Wollproben der Lichtechtheit 4 und 5, die nicht durch eine wie oben beschriebene Folie geschützt waren. Nach jeweils 200, 400, 600, 800 und 1000 h bestimmte man die Farbänderung der Wollprobe. Je kleiner der ermittelte Zahlenwert ist, desto geringer ist die Farbänderung. Dementsprechend bedeutet ein hoher Zahlenwert eine große Farbänderung. Je höher die Schutzwirkung der Folie ist, desto geringer ist die Farbänderung einer Wollprobe mit geringer Lichtechtheit, d. h. um so besser vermag die Folie den Farbstoff und somit auch ein Produkt vor dem schädigenden Einfluss der ultravioletten Strahlung zu schützen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Wollgewebe mit einer Lichtechtheit von 4

	200 h	400 h	600 h	800 h	1000 h
Blaustandard ohne Folie	9,14	15,91	22,22	26,78	35,64
Folie 2 (Kontrolle)	6,61	13,39	18,47	22,26	25,27
Folie 1	2,28	3,98	6,43	7,25	8,99

Tabelle 2: Wollgewebe mit einer Lichtechtheit von 5

	200 h	400 h	600 h	800 h	1000 h
Blaustandard ohne Folie	8,04	13,02	16,98	20,00	23,98
Folie 2 (Kontrolle)	6,16	10,96	14,84	17,32	18,65
Folie 1	2,22	3,80	5,70	6,15	7,10

[0099] Die mit der erfindungsgemäßen Folie geschützten Proben zeigten bei der Bestrahlung nur eine geringe Farbänderung im Vergleich zu Proben, die durch die Kontrollfolie geschützt wurden. Die vorteilhaften Eigenschaften der Folie zeigen sich deutlich beim Schutz von Proben mit einer geringen Lichtechtheit. Proben mit einer geringen Lichtechtheit, beispielsweise von 4, werden noch wirksam vor dem schädigenden Einfluss der UV-Strahlung geschützt. Die erfindungsgemäßen Folien zeichnen sich durch eine besonders langanhaltende Wirkung bei Bestrahlung.

III. Yellowness-Index und Transmission der Folien

[0100] Des Weiteren wurde die Transmission und der Gelbwert (Yellowness-Index, YI) ermittelt. Als Probenkörper dienten die Folien 1 bis 4.

[0101] Ein Yellowness-Index von null bedeutet, dass der Probenkörper rein weiß ist. Negative YI-Werte bedeuten, dass der Probenkörper bläulich ist (je negativer YI ist, um so blauer). Positive YI-Werte bedeuten, dass der Probenkörper gelbstichig ist. Je positiver der YI ist, um so gelber erscheint der Probenkörper dem Betrachter.

Wellenlänge λ [nm]	Folie 2 (Kontrolle) [% Transmission]	Folie 1 (erfindungsgemäß) [% Transmission]	Folie 3 (Vergleich) [% Transmission]	Folie 4 (Vergleich) [% Transmission]
310	4	3	3	2
315	4	2	2	2
320	22	2	2	1
325	58	2	2	2
330	74	2	2	1
335	79	2	2	1
340	81	2	3	1
345	83	2	6	1
350	84	3	10	1
355	86	4	17	1

Wellenlänge λ [nm]	Folie 2 (Kontrolle) [% Transmission]	Folie 1 (erfindungsgemäß) [% Transmission]	Folie 3 (Vergleich) [% Transmission]	Folie 4 (Vergleich) [% Transmission]
360	87	4	27	1
365	88	6	40	1
370	90	9	52	1
375	91	14	63	1
380	91	23	72	1
385	92	35	78	2
390	92	49	82	4
395	92	65	85	11
400	93	76	87	24
405	93	83	88	43
410	93	88	89	62
415	93	90	89	74
420	93	91	90	81
425	93	92	90	84
430	93	92	91	86
435	93	93	91	87
440	93	93	91	88
445	93	93	91	88
450	93	93	91	89
YI ^{a)}	-0,6	0,2	0,7	7,81

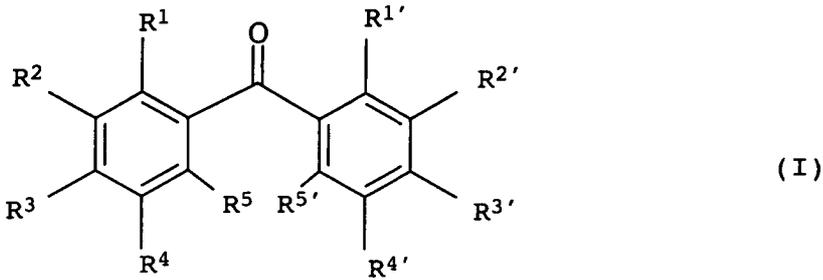
a) farbmétrisch nach DIN 6167 und DIN 5033

Die erfindungsgemäÙe Folie 1 weist unterhalb von 370 nm nur eine geringe Transmission auf und ist zudem farblos. Vergleichsfolie 3 weist zwar nur eine geringe Färbung auf, zeigt jedoch unterhalb von 370 nm eine unakzeptabel hohe Transmission. Bei Vergleichsfolie 4 liegt die Transmission zwar in dem erwünschten Bereich, die Folie zeigt jedoch eine deutliche Eigenfarbe wie der hohe YI-Index belegt.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Stabilisatorzusammensetzung, enthaltend 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl]propan und wenigstens eine weitere vor Strahlung

im ultravioletten Strahlungsbereich bis 400 nm schützende Verbindung, ausgewählt unter Benzophenonen der Formel I,



worin

wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ und $R^{5'}$ für einen Rest OR^6 steht und die übrigen unabhängig voneinander ausgewählt sind unter R^6 , OR^6 , $COOR^6$, COO^+M^+ , $CONR^6R^7$, SO_3R^6 , $SO_3^+M^+$ und NR^6R^7 ,

worin

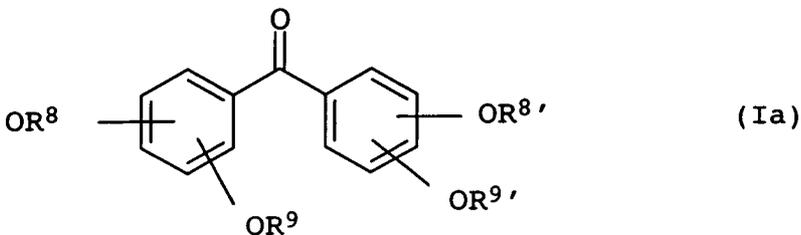
R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen und

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

in thermoplastischen Formmassen, wobei die Glasübergangstemperatur T_g der thermoplastischen Formmasse oberhalb 20 °C liegt und die Transmission der stabilisierten thermoplastischen Formmasse für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 300 und 370 nm nicht größer als 20 % und für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 410 und 800 nm nicht kleiner als 80 % ist, für Verpackungen zum Schutz der verpackten Produkte gegen die Einwirkung von Licht.

2. Verwendung einer Stabilisatorzusammensetzung nach Anspruch 1, worin in Formel I wenigstens einer der Reste R^1 oder $R^{1'}$ für Hydroxy steht.

3. Verwendung einer Stabilisatorzusammensetzung, enthaltend 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan und wenigstens eine weitere vor Strahlung im ultravioletten Strahlungsbereich bis 400 nm schützende Verbindung, ausgewählt unter Benzophenonen der Formel Ia,



worin

R^8 , R^9 , $R^{8'}$ und $R^{9'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

in thermoplastischen Formmassen, wobei die Transmission der stabilisierten Formmasse für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 300 und 370 nm nicht größer als 20 % und für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 410 und 800 nm nicht kleiner als 80 % ist, für Verpackungen zum Schutz der verpackten Produkte gegen die Einwirkung von Licht.

4. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Benzophenon der Formeln I beziehungsweise Ia unter 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon und 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon und Gemischen davon ausgewählt ist.

5. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Transmission für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 300 und 370 nm nicht größer als 10 % ist.

6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Transmission für elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen zwischen 420 und 800 nm größer als 90 % ist.

7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die thermoplastische Formmasse wenigstens ein Polymer enthält, das ausgewählt ist unter Polyestern, Polycarbonaten, Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polystyrol, Copolymeren des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten, halogenhaltigen Polymeren, Polymeren, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, Polysulfonen, Polyethersulfonen, Polyetherketonen.

8. Verwendung nach Anspruch 3, wobei die thermoplastische Formmasse wenigstens ein Polymer enthält, das ausgewählt ist unter Polyolefinen, Polyestern, Polycarbonaten, Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polystyrol, Copolymeren des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten, halogenhaltigen Polymeren, Polymeren, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, Polysulfonen, Polyethersulfonen, Polyetherketonen.

9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Anteil an 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan in der thermoplastischen Formmasse 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der thermoplastischen Formmasse beträgt.

10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis von 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan zu den Benzophenonen der Formeln I beziehungsweise Ia im Bereich von 30:1 bis 1:10 liegt.

11. Verfahren zum Schutz verpackter Produkte vor ultravioletter Strahlung, bei dem man zur Herstellung der Verpackung eine thermoplastische Formmasse einsetzt, enthaltend eine Stabilisatorzusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das zu schützende Produkt ausgewählt ist unter kosmetischen Produkten, Parfums, pharmazeutischen Produkten, Lebensmitteln, Textilien und Reinigungsmitteln.

13. Thermoplastische Formmasse, enthaltend eine Stabilisatorzusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert.

14. Verpackung, enthaltend eine thermoplastische Formmasse wie in Anspruch 13 definiert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen