

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. März 2008 (20.03.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/031719 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 51/00 (2006.01) C08F 265/04 (2006.01)  
C08L 25/08 (2006.01) C08F 255/00 (2006.01)  
C08K 3/00 (2006.01)

67433 Neustadt (DE). **EHRENSTEIN, Moritz** [DE/DE];  
Leuschnerstrasse 28, 67063 Ludwigshafen (DE). **MOS-  
BACH, Norbert** [DE/DE]; Zweibrücker Strasse 24, 67133  
Maxdorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/058924

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. August 2007 (28.08.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
06120462.4 11. September 2006 (11.09.2006) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DEARMITT, Chris**  
[SE/DE]; Q7 17a, 68161 Mannheim (DE). **MC KEE, Gra-  
ham Edmund** [GB/DE]; Heinrich-Strieffler-Strasse 68,

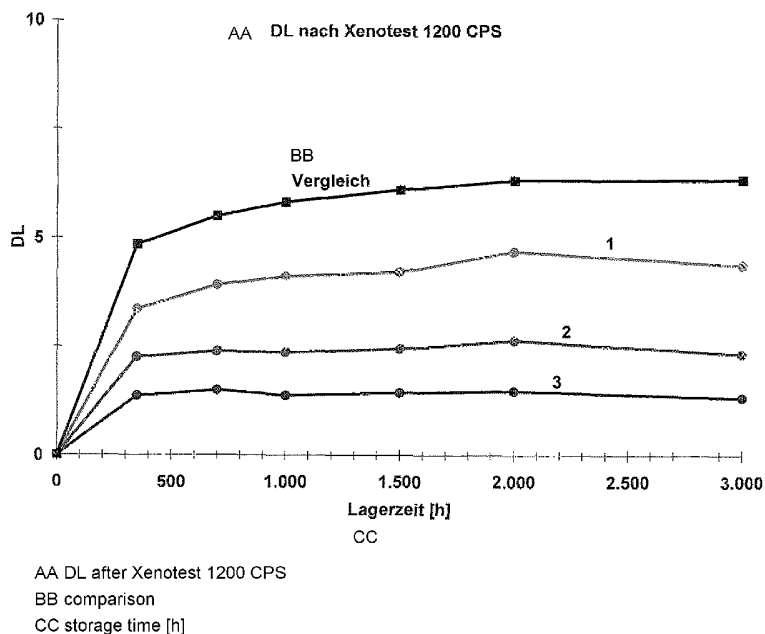
(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; ISENBRUCK BÖSL  
HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** UV-STABILIZERS FOR PLASTICS

(54) **Bezeichnung:** UV-STABILISATOREN FÜR KUNSTSTOFFE



(57) **Abstract:** The present invention relates to a plastic containing a) at least a graft copolymer comprising (i) a graft substrate of at least one monomer chosen from the group of acrylic acid, methacrylic acid, esters of acrylic acid, esters of methacrylic esters and  $\alpha$ -olefines and ii) at least a graft shell of at least a vinylic monomer as component A, b) 0,01 to 2,5 wt.%, in relation to the total sum of the components A, B and C, with at least a further metal doped TiO<sub>2</sub> as component B and c) at least a further organic phase comprising a polymer as component C, and a method for producing said plastic, the use of said plastic, and extrusion parts, injection molded parts, foams, fibers, foils or laminates containing said plastic.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/031719 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

---

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Kunststoff enthaltend a) mindestens ein Pflropfcopolymerisat aufgebaut aus i) einer Pflropfgrundlage aufgebaut aus wenigstens einem Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern und  $\alpha$ -Olefinen und ii) wenigstens einer Pflropfhülle aufgebaut aus wenigstens einem vinyliischen Monomer als Komponente A, b) 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtsumme der Komponenten A, B und C mit wenigstens einem weiteren Metall dotiertem TiO<sub>2</sub> als Komponente B und c) wenigstens einer weiteren organischen Phase enthaltend ein Polymer als Komponente C, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Kunststoffs, die Verwendung des Kunststoffs und Extrusionsteile, Spritzgussteile, Schäume, Fasern, Folien oder Schichtstoffe enthaltend diesen Kunststoff.

## UV-STABILISATOREN FÜR KUNSTSTOFFE

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Kunststoff enthaltend Pfropfcopolymerisate aufgebaut aus einer Pfropf-Grundlage und einer Pfropf-Hülle und 0,01 bis 2,5 Gew.-% mit wenigstens einem weiteren Metall dotierten  $\text{TiO}_2$ , die Verwendung eines solchen Kunststoff beim Extrudieren, Spritzgießen, in Schäumen, Fasern, Folien und Schichtstoffen, sowie Extrusionsteile, Spritzgussteile, Schäume, Fasern, Folien oder Schichtstoffe enthaltend einen derartigen Kunststoff.

10

Bei der Verwendung von Kunststoffen in Außenanwendungen besteht oft das Problem, dass Gegenstände, welche aus solchen Kunststoffen gebildet werden, gegenüber Witterungseinflüssen, wie UV-Bestrahlung durch Sonnenlicht, starken Temperaturunterschieden oder Feuchtigkeit nicht beständig sind, und dadurch ihr Aussehen bzw. ihre mechanische Stabilität leiden. Besonders die Stoßfestigkeit solcher Gegenstände kann durch Witterungseinflüsse beeinträchtigt werden. Im Stand der Technik sind einige Möglichkeiten offenbart, wie verschiedene Kunststoffe vor der schädlichen Beeinflussung durch UV-Strahlung geschützt werden können.

15

20

US 5,441,726 offenbart eine Zusammensetzung, welche auf Oberflächen aufgebracht werden kann, um diese vor ultravioletter Strahlung zu schützen. Die Zusammensetzung enthält stabförmige  $\text{ZnO}$ -Partikel als UV-Absorptionsmittel. Die Zusammensetzung kann auf Oberflächen der menschlichen Haut, oder auf inerte Oberflächen wie beispielsweise Holz, Plastik, Putz oder Metall aufgebracht werden. Für Anwendungen auf verschiedenen Oberflächen werden der Zusammensetzung entsprechende weitere Hilfsmittel zugesetzt.

25

US 3,329,648 offenbart Zusammensetzungen, umfassend Polymere von verschiedenen Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureestern, Styrolen oder Vinylhalogeniden, welche ein photochromes Material in einer besonders guten und gleichmäßigen Verteilung innerhalb der Zusammensetzung aufweisen. Diese gute und besonders gleichmäßige Verteilung innerhalb der Zusammensetzung wird gemäß US 3,329,648 dadurch erreicht, dass entsprechende Homo- oder Copolymere durch Polymerisation aus den entsprechenden Monomeren in Gegenwart der UV-Absorber gebildet werden. Gemäß dieser Schrift sind als UV-Absorber  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$ , jeweils dotiert mit Oxiden der Metalle, Eisen, Chrom, Kupfer, Mangan, Vanadium oder Nickel, besonders geeignet. Polymere, welche auf diese Art und Weise gegen UV-Strahlung

30

35

40

geschützt werden können, sind Polymere von Acryl- und Methacrylsäureestern, Styrol oder Vinylhalogeniden. US 3,329,648 offenbart jedoch keine Kunststoffe aus schlagzähmodifizierten Polymeren.

5

Zhou et al. offenbaren in Gongcheng suliao Yingyong (2005), 33(4), 47-49 ein ABS-Copolymer, welchem Nano-ZnO-Partikel, Antioxidantien und  $TiO_2/SiO_2$  zugesetzt worden sind. Durch diesen Zusatz wird gemäß Zhou et al. die Witterungsbeständigkeit des ABS erheblich verbessert.

10

WO 2004/099300 offenbart polymere Zusammensetzungen, umfassend wenigstens eine organische oder anorganische Komponente, welche photosensitiv ist, und eine Menge an  $TiO_2$  und/oder ZnO, welches mit einem weiteren Element dotiert worden ist, oder reduziertes ZnO. Gemäß WO 2004/099300 sind geeignete Dotierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mangan, Vanadium, Chrom, Eisen, Nickel, Kupfer, Zinn, Aluminium, Blei, Silber, Zirkonium, Zink, Kobalt, Gallium, Niob, Antimon, Tantal, Strontium, Calcium, Magnesium, Barium, Molybdän und Silizium. Polymere, welche gemäß dieser Schrift durch Zusatz von dotiertem Titandioxid oder Zinkoxid gegen UV-Strahlung beständig gemacht werden können, können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Siloxanen, Sulfiden, Polyamiden, Polyethylenterephthalat, Acrylaten, Methacrylaten, Polyurethanen, Vinylpolymeren, ABS-Copolymeren, Polystyrol-Vinylchlorid-Schäumen und Polyvinylalkoholen. Diese Schrift offenbart jedoch keine schlagzähmodifizierten Kunststoffe deren Schlagzähmodifizierer eine Pfropfgrundlage aus Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern und  $\alpha$ -Olefinen umfassen.

15

20

25

30

Viele Gegenstände des täglichen Bedarfs werden speziell für Außenanwendungen aus Kunststoffen hergestellt, welche Pfropfcopolymerisate als Schlagzähmodifizierungsmittel aufweisen. Bei diesen Kunststoffen ist die Witterungsbeständigkeit nach Zugabe von UV-Stabilisatoren nicht ausreichend. Des Weiteren ist es unvorteilhaft, dass sich die mechanischen Eigenschaften - aufgrund fehlender Beständigkeit gegen UV-Strahlung - und die Farbe der Gegenstände, welche aus den genannten Kunststoffen hergestellt sind, im Laufe der Zeit verändern.

35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Kunststoffe enthaltend Pfropfcopolymerisate bereitzustellen, welche sich durch eine hohe Beständigkeit gegen UV-Strahlung auszeichnen. Des Weiteren ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, dass Kunststoffe,

40

enthaltend solche Pffropfcopolymerisate eine erhöhte Farbechtheit auch bei Bestrahlung mit UV-Strahlung des Sonnenlichts aufweisen. Die erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung soll jedoch nicht zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen. Neben einer Verbesserung der UV-Beständigkeit soll des Weiteren eine Stabilisierung der Kunststoffe gegen eine witterungsbedingte Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden.

10 Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch einen Kunststoff enthaltend

- a) mindestens ein Pffropfcopolymerisat aufgebaut aus
- 15 i) einer Pffropfgrundlage aufgebaut aus wenigstens einem Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern und  $\alpha$ -Olefinen und
- ii) wenigstens einer Pffropfhülle aufgebaut aus wenigstens einem vinyllischen Monomer als Komponente A,
- 20 b) 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtsumme der Komponenten A, B und C, mit wenigstens einem weiteren Metall dotiertem  $\text{TiO}_2$  als Komponente B und
- 25 c) wenigstens eine weitere organische Phase enthaltend ein Polymer als Komponente C.

### Komponente A

30 Als Komponente A wird ein Pffropfcopolymerisat aus einer Pffropfgrundlage i) aufgebaut aus wenigstens einem Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern und  $\alpha$ -Olefinen und wenigstens einer Pffropfhülle ii) aufgebaut aus wenigstens einem vinyllischen Monomer eingesetzt.

35 In dem erfindungsgemäßen Kunststoff liegt Komponente A im Allgemeinen in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Komponenten A, B und C, vor.

40

Pfropfcopolymerisate, die häufig auch als Kern-Schale-Teilchen bezeichnet werden, sind beispielsweise als Schlagzähmodifizierer für Kunststoffe wie Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), Polyvinylchlorid (PVC), Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polycarbonat (PC) bekannt. Sie können zwei- oder mehrstufig aufgebaut sein.

Die Pfropfgrundlage, der Kern, kann aus elastomerem, weichem Segment, d.h. solchen mit Glasübergangstemperaturen von weniger als  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt weniger als  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt weniger als  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  bestehen. Die Pfropfhülle, die Schale, kann entsprechend hart oder im Fall von mehrstufigen Pfropfcopolymerisaten abwechselnd hart oder weich bzw. weich oder hart sein.

Die Glas temperatur der einzelnen Stufen kann jeweils durch die Wahl der Monomere und zusätzlich durch Zugabe eines oder mehrerer Vernetzer beeinflusst werden. Vernetzend wirken z.B. Verbindungen bzw. Monomere, die zwei- oder mehrfunktionelle Gruppen aufweisen, die mit den die Pfropfgrundlage oder -hülle aufbauenden Monomeren reagieren können. Reagieren alle funktionellen Gruppen des polyfunktionellen Monomeren gleich schnell ab, so wirken diese Monomeren nur vernetzend. Erhalten die Vernetzer jedoch funktionelle Gruppen unterschiedlicher Reaktivität, so können die nicht abreagierten funktionellen Gruppen als Pfropfstellen beispielsweise für die Anbindung einer Pfropfhülle an die Pfropfgrundlage dienen. Derartige Vernetzer wirken also nicht nur vernetzend, sondern auch pfropfaktiv.

Als Komponente A liegt in der Mischung ein Pfropfcopolymerisat aus einer Pfropfgrundlage i) und wenigstens einer Pfropfhülle ii) vor.

Die mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ ) der Pfropfgrundlage beträgt  $10\text{ nm}$  bis  $5\text{ }\mu\text{m}$ , bevorzugt  $50\text{ nm}$  bis  $1\text{ }\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt  $60\text{ nm}$  bis  $800\text{ nm}$ . Bei der Angabe der mittleren Teilchengröße handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengröße, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von *E. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250, 782-796 (1972)* bestimmt werden. Die Ultrazentrifugenmessungen liefern die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus lässt sich entnehmen, wie viel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe besitzen. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als  $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew. - % der Teilchen einen kleineren Durchmesser besitzen, als der Durchmesser, der dem  $d_{50}$ -Wert entspricht. Ferner besitzen 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der  $d_{50}$ -Wert.

40

Die Pfropfgrundlage ist aufgebaut aus wenigstens einem Monomer M1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern und  $\alpha$ -Olefinen. Daneben kann die Pfropfgrundlage weitere mit M1 copolymerisierbare Monomere M2 und mindestens einen Vernetzer M3 enthalten.

Die Pfropfgrundlage ist vorzugsweise aufgebaut aus 50 bis 99,9, bevorzugt 75 bis 99,9 und besonders bevorzugt 90 bis 99,9 Gew.-% eines Monomers M1, 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 25 und besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% eines damit copolymerisierbaren Monomeren M2, sowie 0,1 bis 20, bevorzugt 0,1 bis 5 und besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% mindestens eines Vernetzers M3, wobei die Summe dieser drei Komponenten 100 Gew.-% beträgt. Ist die Komponente M2 vorhanden, liegt sie im Allgemeinen zu mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5 Gew.-% vor.

Als Monomer M1 kommen Acrylsäureester mit bevorzugt höchstens 20 Kohlenstoffatomen in dem Alkylteil, besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen in Betracht. Als besonders geeignet sind vor allem Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäure-ethylhexylester genannt. Es können sowohl ein Acrylsäureester als auch mehrere verschiedene Acrylsäureester als Monomere eingesetzt werden, so dass entsprechende Homo- oder Copolymere vorliegen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Pfropfgrundlage ein Polymer mit einem Anteil an Acrylsäure-n-butylester von wenigstens 50 bis 99,9, bevorzugt 75 bis 99,9 und besonders bevorzugt 90 bis 99,9 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt ist die Pfropfgrundlage vernetztes Poly-n-butylacrylat.

Beispiele für die mit den Monomeren M1 copolymerisierbaren Monomere M2, sind Monomere mit vorzugsweise maximal 20 C Atomen, insbesondere von M1 unterschiedliche Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivate, darunter bevorzugt deren Ester oder Amide. Daneben kommen bevorzugt Styrol, kernsubstituierte Styrole,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, als copolymerisierbare Monomere M2 in Betracht. Es können selbstverständlich auch Mischungen unterschiedlicher Monomere verwendet werden. Die Monomere M2 sollten mit den Monomeren M1 copolymerisierbar sein. M2 liegt im Allgemeinen in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% vor.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Pfropfgrundlage aufgebaut aus wenigstens einem  $\alpha$ -Olefin als Monomer M1.

Geeignete  $\alpha$ -Olefine sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\alpha$ -Olefinen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Pfropfgrundlage ein Poly- $\alpha$ -olefin mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt weniger als  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt weniger als  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Besonders bevorzugt ist ein Copolymer aus Ethylen mit einem  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_8$ -  $\alpha$ -Olefin. Weiterhin bevorzugt ist auch ein

10

Copolymer aus  $\alpha$ -Olefinen und Acrylsäureestern.

Als Vernetzer M3 kommen vorzugsweise ein oder mehrere der üblicherweise verwendeten, vernetzend wirkenden Monomere in Betracht, die sowohl einzeln als auch als Mischung miteinander eingesetzt werden können. In der Pfropfgrundlage i) können

15

Vernetzer mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen gleicher Reaktivität und Vernetzer mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen unterschiedlicher Reaktivität jeweils für sich oder in Kombination vorliegen.

Beispiele geeigneter Vernetzer M3 sind beispielsweise Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-

20

Alkylenglycoldiacrylate, bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Mono-alkylenglycoldiacrylate wie Ethylenglycoldiacrylat, n-Propylenglycoldiacrylat, 1,3-n-Butylenglycoldiacrylat oder 1,4-n-Butylenglycoldiacrylat.

Ebenso kommen Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-alkylenglykoldimethacrylate in Betracht,

25

bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Mono-alkylenglykoldimethacrylate wie Ethylenglykoldimethacrylat, n-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-n-Butylenglykoldimethacrylat oder 1,4-n-Butylenglykoldimethacrylat. Acrylate oder Methacrylate von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Inosit oder ähnlicher Zuckeralkohole sind auch geeignete Vernetzer M3.

30

Als weitere geeignete Vernetzer M3 sind Acryl- oder Methacrylamide von Ethylendiamin oder anderen aliphatischen Di- oder Polyaminen zu nennen. Darüber hinaus können Diallylmaleat, Diallylfumarat oder Diallylphthalat, Triacryl- oder Trimethacrylamide, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat sowie Trivinylbenzol oder Divinylbenzol als

35

Vernetzer M3 verwendet werden.

Die Wahl des Vernetzers M3 richtet sich beispielsweise danach, welches Netzwerk die Propfgrundlage aufweisen soll. Ein kompaktes Netzwerk ergibt sich beispielsweise, wenn Vernetzer M3 zusammen mit Divinylbenzol verwendet wird.

40



Während ein relativ lockeres Netzwerk erhalten wird, wenn beispielsweise Vernetzer M3 mit Tetraethylenglycoldiacrylat oder -dimethacrylat eingesetzt wird. Zu den besonders bevorzugten Vernetzermischungen zählen Dihydrodicyclopentadienylacrylat und  
5 Butandioldiacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat und Divinylbenzol, Dihydrodicyclopentadienylacrylat und Diethylenglycoldiacrylat; sowie Dihydrodicyclopentadienylacrylat und Tetraethylenglycoldimethacrylat.

Weitere geeignete Kombinationen sind Dihydrodicyclopentadienylacrylat und Ethylenglycoldiacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Butandioldiacrylat und Allylmethacrylat; Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Butandioldiacrylat und Hydroxyethylacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Butandioldiacrylat und Divinylbenzol, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Hydroxyethylacrylat und Divinylbenzol oder Diethylenglycoldiacrylat oder Tetraethylenglycoldimethacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat,  
15 Hydroxyethylacrylat, Allylmethacrylat und Divinylbenzol oder Diethylenglycoldiacrylat oder Tetraethylenglycoldimethacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Allylmethacrylat, Methacryloyloxyethyltrimethoxymethylsilan und Divinylbenzol oder Diethylenglycoldiacrylat oder Tetraethylenglycoldimethacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, ss-Methacryloyloxyethyltrimethoxymethylsilan und Divinylbenzol oder Diethylenglycoldiacrylat oder Tetraethylenglycoldimethacrylat. Besonders bevorzugt sind Dihydrodicyclopentadienylacrylat, sowie Allylmethacrylat.  
20

Die Pfropfgrundlage lässt sich sowohl in einem als auch in mehreren Schritten, beispielsweise zwei, drei, vier, fünf oder sechs, bevorzugt in einem und zwei Schritten und  
25 besonders bevorzugt in einem Schritt herstellen. Eine Ausführungsform der Ein-Schritt-Synthese der Propfgrundlage liegt dann vor, wenn entweder ein Vernetzer mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen gleicher Reaktivität oder ein Vernetzer mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen unterschiedlicher Reaktivität verwendet wird. In einer weiteren Ausführungsform können bei der Ein-Schritt-Synthese ein oder mehrere Vernetzer beider Gattungen verwendet werden.  
30

Erfolgt die Synthese in einem Schritt, besitzt die Pfropfgrundlage in der Regel eine einheitliche Morphologie. Wenn die Synthese in mehreren Schritten durchgeführt wird, kann die Pfropfgrundlage eine Morphologie mit unterschiedlichen Phasen aufweisen.  
35

In der in einem Schritt verlaufenden Synthese wird mindestens ein Monomer M1 mit einem oder mehreren Vernetzern umgesetzt.  
40

Bei der Herstellung der Pflropfgrundlage in mehreren Schritten werden mindestens ein Monomer M1 mit einem Vernetzer vorpolymerisiert und das Vorpolymerisat in einem weiteren Schritt mit mindestens einem weiteren Monomeren M1 oder M2 umgesetzt.

5

Die erfindungsgemäße Pflropfgrundlage kann auch aus mehreren Schichten bestehen. Dazu wird in einem ersten Schritt eine Pflropfgrundlage wie oben beschrieben hergestellt. Anschließend wird dann eine weitere Schicht, die aus einem oder mehreren anderen Monomeren aufgebaut ist, auf die erste Schicht durch Polymerisieren dieses wenigstens einen zweiten Monomers in Gegenwart der Pflropfgrundlage aufgebracht.

10

Methoden zur Polymerisation der für die Pflropfgrundlage geeigneten Monomere sind dem Fachmann bekannt. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pflropfcopolymerisate kann nach den u.a. aus DE-B-12 60 135, DE-A-23 11 129, DE-A-28 26 925, EP-A-81 761, EP-A450 485 sowie US-A-3 691 260 bekannten Methoden erfolgen.

15

Als erstes wird die Pflropfgrundlage aus ihren Bestandteilen, vorzugsweise in wässriger Emulsion bei 0 bis 100, bevorzugt 40 bis 80 und besonders bevorzugt 50 bis 70 °C, polymerisiert. Es können übliche Emulgatoren, beispielsweise Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise nimmt man dafür die Kalium- oder Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder von Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Es ist günstig, die Emulgatoren in einer Menge von 0,1 bis 5, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung der die Pflropfgrundlage bildenden Segmente verwendeten Monomere, einzusetzen.

20

25

Im Allgemeinen wird bei einem Wasser/Monomer-Verhältnis von 4:1 bis 0,7:1, bevorzugt 2:1 bis 0,8:1 und besonders bevorzugt 1,5:1 bis 1:1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie beispielsweise Kaliumperoxodisulfat, und Wasserstoffperoxid; es sind jedoch auch Redoxsysteme geeignet. Die Menge der Initiatoren - beispielsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere - richtet sich in bekannter Weise nach dem gewünschten Molekulargewicht. Als Polymerisationshilfsstoffe können übliche Puffersubstanzen, durch die pH-Wert-Bereiche von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden, beispielsweise Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane, Terpinol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, verwendet werden.

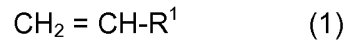
30

35

40

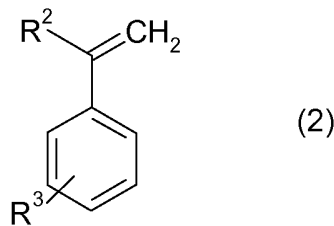
In dem als Komponente A eingesetzten Pfropfcopolymerisat ist die wenigstens eine Pfropfhülle ii) aufgebaut aus wenigstens einem vinyli-  
 schen Monomer.

- 5 Als vinyli-  
 sche Monomere sind prinzipiell alle Verbindungen zu nennen, die im Molekül eine vinyli-  
 sche Doppelbindung der allgemeinen Formel (1)



- 10 aufweisen, wobei  $\text{R}^1$  für Halogen oder einen organischen Rest stehen kann. Beispielf-  
 haft seien hier Styrol und dessen Derivate, (Meth)acrylnitril, Acrylsäure und Metha-  
 crylsäure sowie deren Ester, Vinylester von Alkancarbonsäuren wie Vinylacetat, Vi-  
 nylpropionat, etc., Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Vinylbromid und Vinylessigsäu-  
 renitril genannt.

- 15 Die Styrolmonomere bzw. deren Derivate, welche in der vorliegenden Erfindung einge-  
 setzt werden können, entsprechen der Formel (2)



- 20 in der  $\text{R}^2$  Wasserstoff oder ein niederer Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^3$   
 Wasserstoff oder ein niederer Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Halo-  
 genrest, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist.

- 25 Bevorzugte Monomere, welche durch die Formel (2) umfasst werden, sind Styrol, Me-  
 thylstyrol, Ethylstyrol, Propylstyrol, Butylstyrol, Chlorostyrol, Bromostyrol, Fluorostyrol,  
 Iodostyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol,  $\alpha$ -Ethylstyrol,  $\alpha$ -Butylstyrol,  $\alpha$ -Methylmethylstyrol,  
 $\alpha$ -Methylethylstyrol,  $\alpha$ -Butylethylstyrol,  $\alpha$ -Ethylchlorostyrol,  $\alpha$ -Propyliodostyrol u.ä.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Pfropfhülle ii)  
 ein Copolymer aufgebaut aus wenigstens zwei verschiedenen oben genannten vinyli-  
 schen Monomeren, besonders bevorzugt ein Copolymer, welches aus Styrol und Ac-  
 rylnitril oder aus  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril, gegebenenfalls mit Methylmethacrylat,  
 aufgebaut ist. Sehr bevorzugt ist ein Copolymer aus Styrol und Acrylnitril.

Das Verhältnis von Styrol bzw.  $\alpha$ -Methylstyrol zu Acrylnitril liegt dabei im Allgemeinen bei 50:50 bis 95:5, bevorzugt 60:40 bis 80:20, besonders bevorzugt 65:35 bis 75:25.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform ist Komponente A ein Pfcopolymer, in dem auf eine Pfcgrundlage aus Poly-n-butylacrylat eine Pfc-hülle aus einem Styrol-Acrylnitril-Copolymer oder  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymer aufgebracht ist.

10 Zur Pfcung der Pfcgrundlagen mit der Pfc-hülle werden die Bestandteile der Hülle in Gegenwart der Pfcgrundlage polymerisiert. Hierbei ist es vorteilhaft, die Pfcopolymerisation zur Bildung der ersten Pfc-hülle als Emulsionspolymerisation, vorzugsweise in wässriger Emulsion, durchzuführen. Es ist besonders vorteilhaft, diese in dem gleichen System, wie die Polymerisation der Pfcgrundlage vorzunehmen. Die Emulgatoren bzw. Initiatoren können ggf. mit den zur Herstellung der Pfcgrundlage verwendeten Emulgatoren bzw. Initiatoren übereinstimmen. Emulgatoren, Initiatoren  
15 und Polymerisationshilfsstoffe können jeweils allein oder in Mischung, zusammen mit der Dispersion der Pfcgrundlage vorgelegt werden. Sie können jedoch auch alleine oder als Mischung, gegebenenfalls zusammen mit den für die Pfcgrundlage verwendeten Monomeren, zu der Dispersion der Pfcgrundlage gegeben werden. Es können beispielsweise Initiatoren und als Polymerisationshilfsmittel Puffersubstanzen,  
20 gegebenenfalls zusammen mit den Emulsionen der Pfcgrundlage, vorgelegt werden und anschließend die Monomere für die Pfc-hülle gemeinsam mit Emulgatoren zuge-  
tropft werden.

25 Die Pfcopolymerisation wird im Allgemeinen so gesteuert, dass die Massenverhältnisse der Pfcgrundlage und der Pfc-hülle von 1,0 : 0,1 bis 1 : 100, bevorzugt von 1 : 0,2 bis 1 : 50 sich ergeben. Weiterhin bevorzugte erfindungsgemäße Pfcopolymerisate weisen ein Massenverhältnis von Pfcgrundlage zu -hülle von 1 : 0,1 bis 1 : 5 auf.

30 Liegen mehr als eine Pfc-hülle, beispielsweise 2 oder drei Pfc-hüllen vor, so werden diese auf das Copolymerisat, bestehend aus Pfcgrundlage und erster Pfc-hülle, aufgebracht, indem in Gegenwart dieses Copolymers die Bestandteile der die weitere Pfc-hülle bildenden Segmente miteinander polymerisiert werden. Dieses erfolgt vorzugsweise in einer wässrigen Emulsion, unter analogen Bedingungen, wie bei der  
35 Herstellung des Copolymerisats aus Pfcgrundlage und erster Pfc-hülle beschrieben.

Es ist vorteilhaft die Pffropfcopolymerisation jeder zusätzlichen Pffropfhülle wiederum in wässriger Emulsion in Gegenwart der aus Pffropfgrundlage und zwei Pffropfhüllen bestehenden Pffropfcopolymere durchzuführen. Die Pffropfcopolymerisation kann jedoch auch in Suspension, Masse oder Lösung erfolgen. Sie kann in dem System der ihr vorangegangenen Polymerisationen erfolgen, wobei vorzugsweise weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann, der nicht mit den zuvor eingesetzten übereinstimmen muss. Für die Auswahl und Kombination von Emulgatoren gelten die Ausführungen zur Herstellung der Pffropfgrundlage.

Das Pffropfcopolymerisat umfasst neben der Pffropfgrundlage in einer bevorzugten Ausführungsform eine oder zwei Pffropfhüllen.

Weist das Pffropfcopolymerisat eine Pffropfhülle auf, so ist diese bevorzugt aufgebaut aus Styrol- und Acrylnitrilmonomeren oder aus  $\alpha$ -Methylstyrol- und Acrylnitrilmonomeren. Weist das Pffropfcopolymerisat zwei Pffropfhüllen auf, so ist die erste bevorzugt aus Styrolmonomeren, und die zweite Pffropfhülle aus Styrol- und Acrylnitrilmonomeren aufgebaut.

Die Pffropfcopolymerisate können sowohl eine enge als auch eine breite Teilchengrößen- bzw. Schichtdickenverteilung aufweisen.

### **Komponente B**

Die erfindungsgemäße Mischung enthält als Komponente B 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtsumme der Komponenten A, B und C, mit wenigstens einem weiteren Metall dotiertes  $\text{TiO}_2$ .

Komponente B liegt in einer bevorzugten Ausführungsform in einer Menge von 0,05 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,08 bis 0,7 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtsumme der Komponenten vor.

Bei den erfindungsgemäßen Kunststoffen ist es möglich, durch Einsatz einer sehr geringen Menge an dotiertem  $\text{TiO}_2$  die Witterungsbeständigkeit dieser Kunststoffe entscheidend zu verbessern. Gerade in dem erfindungsgemäßen Bereich ist die Verbesserung besonders deutlich, während sie außerhalb dieses Bereiches stark abnimmt.

Komponente B ist  $\text{TiO}_2$ , welches mit wenigstens einem weiteren Metall dotiert ist. geeignete Dotierungsmetalle sind in der WO 2004/099300 genannt. Als geeignete Do-

5 tierungsmittel für  $\text{TiO}_2$  sind Metalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mangan, Vanadium, Chrom, Eisen, Nickel, Kupfer, Zinn, Aluminium, Blei, Silber, Zirkonium, Zink, Kobalt, Gallium, Niob, Antimon, Tantal, Strontium, Calcium, Magnesium, Barium, Molybdän und Silizium. Besonders bevorzugt sind Mangan, beispielsweise  $\text{Mn}^{2+}$  oder  
10  $\text{Mn}^{3+}$ , Vanadium, beispielsweise  $\text{V}^{3+}$  oder  $\text{V}^{5+}$ , Niob, beispielsweise  $\text{Nb}^{5+}$ , Antimon, beispielsweise  $\text{Sb}^{3+}$ , Tantal, beispielsweise  $\text{Ta}^{5+}$ , Molybdän, beispielsweise  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  oder  $\text{Mo}^{6+}$ . Die genannten Metalle können jeweils einzeln oder in Kombination von zwei oder drei der genannten Metalle als Dotierungsmittel vorliegen. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Mangan.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Rutil-Modifikation von  $\text{TiO}_2$  verwendet, da diese fotostabiler als die Anastase-Modifikation ist.

15

Die geeignete Menge an Dotierungsmittel in dem dotierten Material wird so eingestellt, dass das Material nicht gefärbt ist. Im Allgemeinen können Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% Dotierungsmittel bezogen auf  $\text{TiO}_2$  vorliegen, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0 Gew.-%.

20

Die dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel können durch Standardverfahren für das Herstellen dotierter Oxide und Salze erhalten werden. Sie können durch Backtechniken oder durch Kombination von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit einer zweiten Komponente in Form eines Salzes wie beispielsweise des Chlorids oder einer sauerstoffenthaltenden Verbindung, beispielsweise als Perchlorat oder Nitrat, in Lösungen oder in Suspensionen, typischerweise als Lösung in Wasser, und anschließendem Backen, typischerweise bei einer Temperatur  
25 von wenigstens 300 °C, erhalten werden.

30

Andere Verfahren, um dotierte Materialien zu erhalten, umfassen einen Kristallisationsprozess, wie er in *J. Mat. Sci. (1997) 36, 6001 bis 6008*, beschrieben wird. Darin wird beschrieben, dass Titan-Alkoxide mit Salzen des Dotierungsmittels vermischt werden. Anschließend wird diese Mischung erhitzt, um die Alkoxide in die entsprechenden Oxide umzuwandeln. Die Mischung wird so lang erwärmt, bis das dotierte Material aus der Lösung ausfällt.

35

Dotiertes  $\text{TiO}_2$  kann auch durch Flammenpyrolyse oder Plasma-Verfahren erhalten werden, indem gemischte Metalle, die das Dotierungsmittel in der richtigen Menge aufweisen, einer Flamme oder Plasma ausgesetzt werden, so dass die gewünschte Verbindung erhalten wird.

40

Die erfindungsgemäß einsetzbaren  $\text{TiO}_2$ -Partikel können eine anorganische oder organische Umhüllung aufweisen. Die Metalloxid-Partikel können mit Polyolen, Aminen, Alkanolaminen, polymeren organischen Siliciumverbindungen, beispielsweise  
5  $\text{RSi}[\{\text{OSi}(\text{Me})_2\}_x\text{OR}^1]_3$ , wobei R ein  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{R}^1$  Methyl oder Ethyl und x eine ganze Zahl von 4 bis 12 ist, hydrophile Polymere wie Polyacrylamide, Polyacryläure, Carboxymethylcellulose und Xanthangummi oder oberflächenaktiven Substanzen umhüllt sein.

10 Die erfindungsgemäß einsetzbaren dotierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel haben eine durchschnittliche Partikelgröße von 1 bis 100 nm, bevorzugt 1 bis 50 nm, besonders bevorzugt 20 bis 50 nm.

### 15 **Komponente C**

Der erfindungsgemäße Kunststoff enthält als Komponente C wenigstens eine weitere organische Phase enthaltend ein Polymer. Diese organische Phase wird im Allgemeinen auch Matrix genannt.

20

Komponente C liegt im Allgemeinen in einer Menge von 20 bis 90, bevorzugt 30 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtsumme der Komponenten A, B und C, vor.

25 Geeignete Polymere sind alle dem Fachmann bekannten Homo- und Copolymere, bevorzugt sind Homo- und Copolymere, welche aus vinylischen Monomeren aufgebaut sind. Geeignete vinylische Monomere sind die bezüglich der Pfropfhülle genannten Monomere. Ganz besonders bevorzugt umfasst Komponente C Homo- und Copolymere von Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat. Insbesondere bevorzugt ist Komponente C ein Copolymer aus Acrylnitril und Styrol. Das Verhältnis von  
30 Styrol zu Acrylnitril ist im Allgemeinen 50:50 bis 90:10, bevorzugt 60:40 bis 80:20, besonders bevorzugt 60:40 bis 75:25. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen wenigstens zwei verschiedene Matrixpolymere aus Styrol-Acrylnitril-Copolymer und  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymer vor.

35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegen in der Komponente C das gleiche bzw. die gleichen Monomere vor wie in der Pfropfhülle ii) der Pfropfcopolymerisate. Dieses Monomer bzw. diese Monomere können in der gleichen Menge und im gleichen Mengenverhältnis in der Pfropfhülle und in der Matrix vorliegen, bevorzugt ist  
40

jedoch, dass das Mengenverhältnis der Monomere in der Pfropfhülle sich von dem Mengenverhältnis in der Matrix unterscheidet. Bevorzugt weicht der Gehalt an Styrol und Acrylnitril in der Pfropfhülle von dem Gehalt in der Matrix jeweils um 2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt um 3 bis 8 Gew.-% voneinander ab.

Die Polymere in der Matrix weisen im Allgemeinen eine Viskositätszahl von 20 bis 120, bevorzugt 40 bis 110, besonders bevorzugt 50 bis 100, gemessen nach DIN EN ISO 1628-2: 1999-11. Diese werden nach dem Fachmann bekannten Methoden, beispielsweise radikalische Polymerisation in Emulsion, wie auch schon bezüglich der Polymerhülle beschrieben, hergestellt.

### Komponente D

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Kunststoff weitere UV-Stabilisatoren als Komponente D.

Komponente D liegt, falls vorhanden, im Allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtsumme der Komponenten A, B und C, in dem erfindungsgemäßen Kunststoff vor.

Die UV-Stabilisatoren sind in einer bevorzugten Ausführungsform ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , organischen Verbindungen, Metallkomplexen und Mischungen davon.

Geeignete organische Verbindungen sind Benzophenone, beispielsweise o-Hydroxybenzophenone, Benzotriazole, beispielsweise 2-(2-Hydroxyphenyl)benzotriazole, Hydroxyphenyltriazine, beispielsweise 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, Oxanilide, Salicyl- und Zimtsäureester, Nickel-Chelate, phenolische Antioxidantien, sterisch gehinderte Amine, Hydroxylamine, bifunktionelle Verbindungen und Mischungen davon.

Beispiele für geeignete phenolische UV-Absorber sind Verbindungen mit den CAS-Nummern 10191-41-0, 128-37-0, 2082-79-3, 12643-61-0, 119-47-1, 35074-77-2, 23128-74-7, 976-56-7, 65140-91-2, 36443-68-2, 85-60-9, 90498-90-1, 1709-70-2, 1843-03-4, 34137-09-2, 27676-62-6, 40601-76-1, 6683-19-8, 32509-66-3, 31851-03-3 und Mischungen dieser Verbindungen.

40



Beispiele für geeignete UV-Absorber mit zwei Funktionalitäten sind Verbindungen mit den CAS-Nummern 96-69-5, 90-66-4, 110553-27-0, 41484-35-9, 991-84-4, 103-99-1, 63843-89-0, 4221-80-1, 67845-93-6, 61167-58-6, 128961-68-2 und Mischungen dieser Verbindungen.

5

Beispiele für geeignete sterisch gehinderte Amine sind Verbindungen mit den CAS-Nummern 135-88-6, 26780-96-1, 101-72-4, 90-30-2, 68411-46-1, 10081-67-1 und Mischungen dieser Verbindungen.

10

Beispiele für geeignete Nickel-Chelate sind Verbindungen mit den CAS-Nummern 14516-71-3, 20649-88-1, 56557-00-7 und Mischungen dieser Verbindungen.

Beispiele für geeignete Benzophenone sind Verbindungen mit den CAS-Nummern 131-57-7, 1843-05-6, 2985-59-3, 43221-33-6, 57472-50-1 und Mischungen dieser Verbindungen.

15

Beispiele für geeignete Benzotriazole sind Verbindungen mit den CAS-Nummern 2440-22-4, 3147-75-9, 3896-11-5, 3846-71-7, 23328-53-2, 25973-55-1, 36437-37-3, 3864-99-1, 70321-86-7, 103-597-45-1, 84268-08-6 und Mischungen dieser Verbindungen.

20

Beispiele für geeignete Hydroxyphenyl-triazine sind Verbindungen mit den CAS-Nummern 147315-50-2, 2725-22-6 und Mischungen dieser Verbindungen.

Beispiele für geeignete Oxanilide sind Verbindungen mit den CAS-Nummern 23949-66-8, 35001-52-6 und Mischungen dieser Verbindungen.

25

Ein Beispiel für einen geeigneten Zimtsäureester ist die Verbindung mit der CAS-Nummer 7443-25-6.

30

Beispiele für geeignete gehinderte Amine mit niedrigem Molekulargewicht sind Verbindungen mit den CAS-Nummern 24860-22-8, 79720-19-7, 106917-30-0, 64338-16-5, 52829-07-9, 41556-26-7, 99473-08-2, 71029-16-8 und Mischungen dieser Verbindungen.

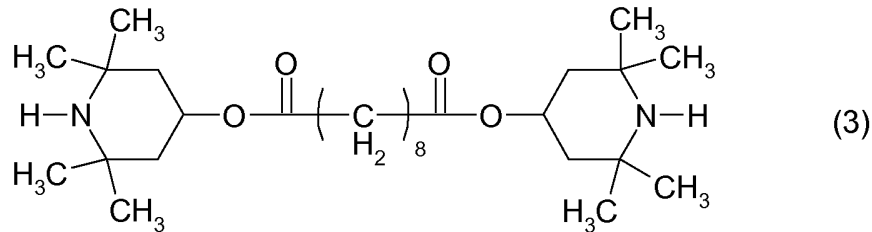
35

Beispiele für geeignete gehinderte Amine mit hohem Molekulargewicht sind Verbindungen mit den CAS-Nummern 65447-77-0, 71878-19-8, 90751-07-8, 78276-66-1, 154636-38-1, 100631-44-5, 115055-30-6, 115810-23-6, 164648-93-5, 96204-36-3, 130277-45-1 und Mischungen dieser Verbindungen.

40

Ganz besonders bevorzugte UV-Absorber sind

- Tinuvin 770 DF 1®, ein gehindertes Amin der Formel (3)

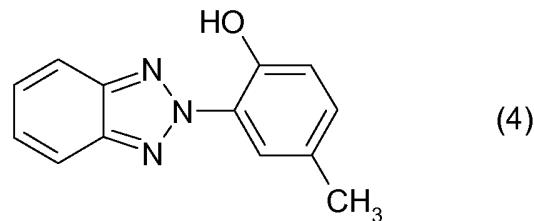


5

(CAS Nummer 52829-07-9), und

- Tinuvin P®, ein Benzotriazol der Formel (4)

10



(CAS-Nummer 2440-22-4), und Mischungen davon.

## 15 Komponente E

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Kunststoff zusätzlich zu den Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D wenigstens ein weiteres Polymer als Komponente E. Dieses Polymer ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polyester, beispielsweise Polybutylenterephthalat oder Polyethylenterephthalat, Polyethylenglykol und Polyamid, sowie Homo- und Copolymere enthaltend ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus vinyli-

20

25

Komponente E.

Die Komponente E liegt im Allgemeinen in einer Menge von 0 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtsumme der Komponenten A, B und C, vor.

30

Synthesen geeigneter Homo- oder Copolymere sind dem Fachmann bekannt.

5 Geeignete Polycarbonate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Vorzugsweise können diese Polycarbonate durch Umsetzung von Kohlensäurederivaten wie Phosgen oder Diphenylcarbonat mit Diphenolen hergestellt werden. Grundsätzlich sind alle Diphenole verwendbar, wie sie beispielsweise in der Monographie von H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, sowie in der US-A-2 999 835 und in der DE-A-22 48 817 genannt sind.

10 Dihydroxydiphenyl, Di-(hydroxyphenyl)alkane und Di-(hydroxyphenyl)ether oder deren Mischung sind besonders bevorzugte Diphenole.

15 Geeignete Diphenole sind beispielsweise 1,3-Dihydroxybenzol, 1,4-Dihydroxybenzol, 2,6-Dihydroxynaphthalin, Di-(4-hydroxyphenyl)methan, 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Di-(3',5'-dichlor-4'-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Di-(3,5'-dibrom-4'-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Di-(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan, 2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, Di-(4'-hydroxyphenyl)pentan, 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 20 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid oder 4,4'-Dihydroxydiphenylether.

Besonders bevorzugtes Diphenol ist Bisphenol A sowie dessen Mischungen mit anderen Diphenolen. Der Anteil an Bisphenol A in derartigen Mischungen liegt im Allgemeinen im Bereich von 70 - 98 Gew.-%.

25 Es können sowohl Homopolymerisate als auch Copolymerisate aus Mischungen unterschiedlicher Diphenole eingesetzt werden. Darüber hinaus können auch Blockcopolymerisate wie diorganosiloxanhaltige Polycarbonate verwendet werden.

30 Die Polycarbonate können durch den Einbau von geringen Mengen, beispielsweise von 0,05 bis 2 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei oder mehr als drei funktionellen Verbindungen, wie solchen mit drei oder mehr phenolischen OH-Gruppen, verzweigt sein.

35 Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten sind an sich bekannt. So können die Polycarbonate beispielsweise in heterogener Phase, dem so genannten Phasengrenzflächenverfahren, oder in homogener Phase, dem so genannten Pyridinverfahren, hergestellt werden. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat sind beispielsweise in den DE-A-22 48 817, 13 00 266, 14 95 739, 33 34 782 sowie der US-A-2 999 835 40 beschrieben.

Die relative Viskosität der Polycarbonate liegt im allgemeinen im Bereich von 1,2 - 1,5, vorzugsweise 1,28 - 1,4 dl/g, gemessen in 0,5 gew.-%iger 20 Lösung Dichlormethan bei 25 °C.

5

Geeignete Polyamide können erhalten werden durch Umsetzung von aliphatischen oder aromatischen Verbindungen mit wenigstens zwei Carbonsäurefunktionen mit aliphatischen oder aromatischen Verbindungen mit wenigstens zwei Aminofunktionen oder von aliphatischen oder aromatischen Verbindungen, die gleichzeitig wenigstens eine Carbonsäure- und wenigstens eine Aminofunktion aufweisen. Beispiele für geeignete Polyamide sind Nylon-6, Nylon-10, Nylon 6,6.

10

Verfahren zur Herstellung dieser Polyamide sind dem Fachmann bekannt.

15

Der erfindungsgemäße Kunststoff wird mit einem oder mehreren der zuvor genannten Polymere (Komponente E) durch dem Fachmann bekannte Verfahren vermischt. Dies kann in geschmolzener Form erfolgen, beispielsweise durch Coextrusion einer Schmelze. Die verschiedenen Polymere können auch Granulate miteinander vermischt werden.

20

#### **Komponente F:**

Der erfindungsgemäße Kunststoff kann als Komponente F in einer bevorzugten Ausführungsform weitere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Weichmachern, Farbstoffen, Pigmenten, Glasfasern, Flammschutzmitteln, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerern, Mittel gegen Wärmezersetzung, Gleit- und Entformungsmittel, Füllstoffe wie CaCO<sub>3</sub> oder Talkum und Mischungen davon, enthalten.

25

Geeignete Weichmacher sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugte Weichmacher sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diestern aromatischer Dicarbonsäuren, beispielsweise der Phthalsäure und Mischungen davon. Weichmacher liegen im Allgemeinen in dem erfindungsgemäßen Kunststoff, falls vorhanden, zu 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,04 bis 0,8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtsumme der Komponenten A, B und C, vor.

30

Geeignete Farbstoffe und Pigmente sind in Mengen bis zu 6, bevorzugt 0,1 bis 5, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A, B und C, vorhanden. Geeignete Pigmente sind ausgewählt aus organischen oder anorganischen Pigmenten. Pigmente zur Einfärbung sind allgemein bekannt, siehe beispielsweise

35

40

R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, Seiten 494 - 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen, beispielsweise Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ( $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ),  
5 Lithophone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anastas-Typ) des Titandioxids wird als Pigment insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der Formmassen verwendet.

Schwarze Farbpigmente, die eingesetzt werden können, sind beispielsweise Eisenoxid-schwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Spinellschwarz ( $\text{Cu}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$ ), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie be-  
10 sonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnance- oder Gasruß eingesetzt wird, siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988) S. 78ff).

15 Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azo-pigmente oder Phthalocyanine eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel erhältlich.

20 Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den erfindungsgemäßen thermoplastischen Massen zugesetzt werden können, sind beispielsweise sterisch gehin-derte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromati-sche Amine, ggf. in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren, beispielsweise deren Sal-  
25 ze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A, B und C, einsetzbar. Gleit- und Entfor-mungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 3 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze  
30 des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, bei-spielsweise Distearylketon, eingesetzt werden.

Wie in den Beispielen gezeigt werden kann, vermindert die Zugabe von mit wenigstens einem weiteren Metall dotiertem  $\text{TiO}_2$  die Gelb- und die Blauverfärbung der er-  
35 findungsgemäßen Kunststoffe, besonders bei Acrylsäureester-Styrol-Acrylnitril-Terpolymeren (ASA). Die Blauverfärbung kann bei Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (SAN) nicht beobachtet werden. Dies ist ein Zeichen dafür, dass sich die erfindungsgemäßen Kunststoffe anders verhalten als beispielsweise SAN.

40

Die in dem erfindungsgemäßen Kunststoff vorliegenden Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D, E und F können nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren vermischt werden. Beispielsweise können die einzelnen Komponenten separat hergestellt und dann in den entsprechenden Mengen zusammengegeben werden. Die Kunststoffe können vorzugsweise nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man die Komponenten in üblichen Mischvorrichtungen, beispielsweise Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion wird das Extrudat abgekühlt und zerkleinert. Die Kunststoffe zeichnen sich durch hohe Schlagzähigkeit und gute Witterungsbeständigkeit aus.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Kunststoffs durch Vermischen der einzelnen Komponenten.

Die Summe der Mengen der in dem erfindungsgemäßen Kunststoff zwingend vorhandenen Komponenten A, B und C beträgt 100 Gew.-%.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Kunststoffs beim Extrudieren, Spritzgießen, in Schäumen, Fasern, Folien und Schichtstoffen, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform in Schichtstoffen der Kunststoff in einer äußeren, UV-Strahlung ausgesetzter Schicht vorliegt.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Extrusionsteile, Spritzgussteile, Schäume, Fasern, Folien oder Schichtstoffe enthaltend den erfindungsgemäßen Kunststoff, bevorzugt in KFZ-Teilen, beispielsweise Spiegelgehäusen, Verkleidungen, Stoßstangen

### Beispiele

Es werden eine Vergleichsprobe ohne dotiertes  $\text{TiO}_2$  und drei Proben eines erfindungsgemäßen Kunststoffs mit verschiedenen Mengen an mit Mangan dotiertem  $\text{TiO}_2$  hergestellt und vermessen. Die Versuchsbedingungen sind wie folgt:

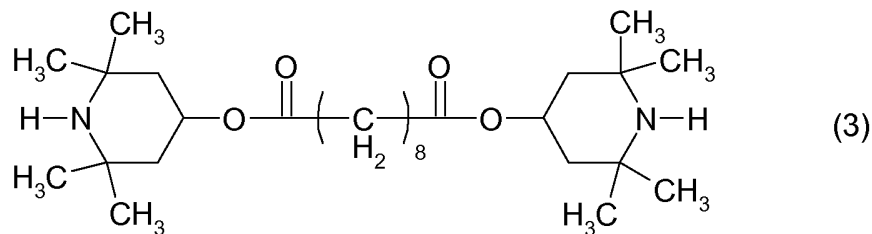
Als Kunststoff werden in den drei Versuchen jeweils die folgenden Komponenten in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen eingesetzt.

Komponente 1: Poly( $\alpha$ -methylstyrol-co-acrylnitril) mit 70 Gew.-%  $\alpha$ -Methylstyrol und 30 Gew.-% Acrylnitril mit einer Viskositätszahl von 55.

Komponente 2: Styrol-Acrylnitril-Copolymer bestehend aus 65 Gew.-% Styrol und 35 Gew.-% Acrylnitril mit einer Viskositätszahl von 80

- Komponente 3: Pfropfkautschuk mit vernetztem Poly-n-butylacrylat als Pfropfgrundlage und einer Pfropfhülle aus Styrol und Acrylnitril, mittlere Teilchengröße ca. 100 nm
- Komponente 4: Pfropfkautschuk mit vernetztem Poly-n-butylacrylat als Pfropfgrundlage und einer ersten Pfropfhülle aus Styrol und einer zweiten Pfropfhülle aus Styrol und Acrylnitril, mittlere Teilchengröße ca. 500 nm
- 5 Komponente 5: Blend aus 52 Gew.-% Komponente 2 und 48 Gew.-% Komponente 4
- Komponente 6: Blend aus 50 Gew.-% Komponente 2 und 50 Gew.-% Komponente 3
- 10 Palatinol 10-P® ist ein Phthalsäureester, der als Weichmacher eingesetzt wird.

Tinuvin 770 DF1® ist ein gehindertertes Amin der Formel (3)

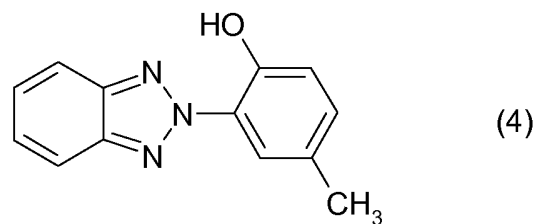


15

(CAS Nummer 52829-07-9), das als UV-Absorber eingesetzt wird.

Tinuvin P® ist ein Benzotriazol der Formel (4)

20



(CAS-Nummer 2440-22-4), das als UV-Absorber eingesetzt wird.

Oxonica Optisol M651® ist ein mit Mangan dotiertes TiO<sub>2</sub>.

25

Tabelle 1

Einsatzstoff bzw. gemessene Eigenschaft	Vergleichsprobe	Probe 1	Probe 2	Probe 3
<b>Probenszusammensetzung</b>				
Komponente 1 [Gew.-%]	35,38	35,38	35,38	35,38
Komponente 5 [Gew.-%]	22,42	22,42	22,42	22,42
Komponente 6 [Gew.-%]	41,85	41,85	41,85	41,85
Palatinol 10-P® [Gew.-%]	0,05	0,05	0,05	0,05
Tinuvin 770 DF1® [Gew.-%]	0,50	0,50	0,50	0,50
Tinuvin P® [Gew.-%]	0,50	0,50	0,50	0,50
Oxonica Optisol M651® [Gew.-%]	-	0,10	0,50	2,50
Summe [Gew.-%]	100,70	100,80	101,20	103,20
<b>Mechanische Prüfungen</b>				
Kerbschlagzähigkeit bei 23 °C [kJ/m <sup>2</sup> ] (gemäß ISO179-21eU)	253,0	231,0	162,0	nicht gemessen
Kerbschlagzähigkeit bei 0 °C [kJ/m <sup>2</sup> ] (gemäß ISO179-21eU)	141,0	160,0	121,0	nicht gemessen
Kerbschlagzähigkeit bei -30 °C [kJ/m <sup>2</sup> ] (gemäß ISO179-21eU)	84,1	91,7	162,0	nicht gemessen
Schlagzähigkeit, ungekerbt bei 23 °C [kJ/m <sup>2</sup> ] (gemäß ISO179-2/1eA(F))	12,4	13,6	12,4	8,4
Schlagzähigkeit, ungekerbt bei 0 °C [kJ/m <sup>2</sup> ] (gemäß ISO179-2/1eA(F))	7,9	8,5	8,3	5,4



Einsatzstoff bzw. gemessene Eigenschaft	Vergleichsprobe	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Schlagzähigkeit, ungekerbt bei -30 °C [kJ/m <sup>2</sup> ] (gemäß ISO179-2/1eA(F))	1,7	1,8	2,2	1,5
Durchschlagprüfung bei 23 °C [J] (gemäß ISO6603-2)	32,4	32,9	29,0	10,3
E-Modul [MPa] (gemäß ISO527-2:1993)	2551	2545	2581	2588
Streckspannung [MPa] (gemäß ISO527-2:1993)	56,1	56,1	56,4	56,0
Zugfestigkeit [MPa] (gemäß ISO527-2:1993)	nicht gemessen	39,4	39,2	42,4
Reißdehnung [%] (gemäß ISO527-2:1993)	8,9	9,3	8,6	7,2
MVR (Schmelzvolumen) 220/10 [ml/10min] (gemäß ISO1133/b)	6,1	5,6	5,9	5,6
Vicat B50 [°C] (gemäß ISO 306/B)	104,1	104,1	104,3	104,9
<b>Glanzmessung</b>				
Glanz bei 20°-60°-85° (gemäß DIN67530)	86,0-96,9-98,5	86,4-97,7-98,3	85,4-96,6-99,0	81,0-93,1-98,6

Tabelle 1 zeigt, dass durch die Zugabe des mit Mangan dotierten Titandioxids in verschiedenen Mengen zu den einzelnen Proben im Vergleich mit dem Kunststoff, der kein dotiertes Titandioxid enthält, sich die mechanischen Eigenschaften nicht signifikant verschlechtern. Dieser Effekt ist besonders bei Zugabe von 0,1 bzw. 0,5 Gew.-% dotiertem Titandioxid deutlich.

Um die Witterungsbeständigkeit des erfindungsgemäßen Kunststoffs zu untersuchen, wurden die in Tabelle 1 genannten drei Proben und die Vergleichsprobe für bestimmte Bestrahlungszeiträume UV-Licht ausgesetzt, und dann jeweils die Gelb- bzw. Blaufärbung (DB) der Proben sowie DE, DL, DA und der Glanz bei 60° gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 bis 7 und in den Figuren 1 - 4 zusammengefasst.

Zur Bestimmung der Witterungsbeständigkeit werden die Proben 1, 2 und 3 und die Vergleichsprobe für definierte Zeiträume mit UV-Licht bestrahlt. Diese Witterungssimulation wird nach Xenotest 1200 CPS gemäß DIN 4892-2 unter Verwendung der Xenotest SAE J 1960 - Methode durchgeführt.

Die Xenotest SAE J 1960 - Methode umfasst:

20

- Die Bestrahlungsstärke ist auf  $0,55\text{W/m}^2/\text{nm}$  bei 340 nm während der Lichtphase eingestellt.
- Erweiterte UV Filter (innen Quarz, außen Borosilikat-Glas oder Q-Panel Typ Q/B)
- 25 - 40 Minuten Licht bei 70° Schwarzfeldtemperatur, 50% relative Luftfeuchte
- 20 Minuten Licht und Aufsprühen von Wasser auf die Oberfläche der Probe
- 60 Minuten Licht bei 70° Schwarzfeldtemperatur, 50% relative Luftfeuchte
- 60 Minuten Dunkelheit und Aufsprühen von Wasser auf die Oberfläche der Probe zurück zu 38° Schwarzfeldtemperatur

30

Eine Expositionsdauer von 1000 Stunden entspricht dabei ungefähr einem Jahr Außenbewitterung auf mitteleuropäischem Breitengrad.

Die Parameter DE, DL, DA und DB beziehen sich auf ein dreidimensionales Farbkoordinatensystem, wobei die x-, y- und z-Achse durch DL, DA und DB ausgedrückt werden. Die Gesamtfarbveränderung, entsprechend der Länge des Vektors vom Koordinatenursprung bis zu der neuen Farbe nach der Alterung, wird durch DE ausgedrückt. DB steht für gelb bzw. blau, wobei ein positiver Wert gelb und ein negativer Wert blau bedeuten.

40

Die gemessenen Werte sind in folgenden Tabellen jeweils bezogen auf die Witterungsdauer angegeben.

**Tabelle 2:** Gelbheitsindex nach Xenotest 1200 CPS

	Lagerdauer [h]						
	0	350	700	1000	1500	2000	3000
<b>Probe 1</b>	29,77	18,83	18,22	18,09	17,95	18,17	22,5
<b>Probe 2</b>	27,99	25,38	25,3	25,47	25,49	25,57	29,34
<b>Probe 3</b>	28,25	30,08	29,95	29,96	30,02	30,55	32,21
<b>Vergleichsprobe</b>	28,87	13	11,85	11,62	10,88	11,17	15,84

- 5 Die erfindungsgemäßen Proben 1 bis 3 zeigen im Vergleich zu einer Probe ohne dotiertes TiO<sub>2</sub> durchweg höhere Werte für den Gelbheitsindex, was einer geringeren Gelbfärbung unter Witterungseinflüssen entspricht.

**Tabelle 3:** Glanz 60° nach Xenotest 1200 CPS

10

	Lagerdauer [h]						
	0	350	700	1000	1500	2000	3000
<b>Probe 1</b>	98,03	93,9	89,9	82,9	80,37	76,93	33,87
<b>Probe 2</b>	94,87	91,77	88,77	83,03	79,6	73,87	24,77
<b>Probe 3</b>	93,53	90,73	85,23	78,63	65,83	54,93	19,93
<b>Vergleichsprobe</b>	96,1	93,97	92,73	84,8	79,47	-	-

Die erfindungsgemäßen Proben 1 bis 3 zeigen im Vergleich zu einer Probe ohne dotiertes TiO<sub>2</sub> ähnliche Glanzwerte, was bedeutet, dass sich der Zusatz von dotiertem TiO<sub>2</sub> nicht nachteilig auf den Glanz der Kunststoffe auswirkt.

15

**Tabelle 4:** DE nach Xenotest 1200 CPS

	Lagerdauer [h]						
	0	350	700	1000	1500	2000	3000
<b>Probe 1</b>	0	6,18	6,68	6,85	6,92	7,06	5,3
<b>Probe 2</b>	0	2,47	2,6	2,53	2,6	2,77	2,85
<b>Probe 3</b>	0	2,67	2,67	2,46	2,45	2,73	3,33
<b>Vergleichsprobe</b>	0	8,84	9,6	9,84	10,24	10,23	8,49

- 20 Die erfindungsgemäßen Proben 1 bis 3 zeigen im Vergleich zu einer Probe ohne dotiertes TiO<sub>2</sub> durchweg geringere DE-Werte, was bedeutet, dass die Gesamtfarbveränderung der erfindungsgemäßen Proben geringer ist als ohne Zusatz von dotiertem

- 5 TiO<sub>2</sub>. Das menschliche Auge kann Farbveränderungen mit einem Unterschied des DE von 2 bis 3 wahrnehmen, d.h. die Farbveränderungen der Proben 2 und 3 bei den verschiedenen Lagerdauern können durch ein menschliches Auge nicht wahrgenommen werden.

**Tabelle 5:** DL nach Xenotest 1200 CPS

	Lagerdauer [h]						
	0	350	700	1000	1500	2000	3000
<b>Probe 1</b>	0	3,36	3,91	4,11	4,21	4,67	4,37
<b>Probe 2</b>	0	2,25	2,39	2,36	2,44	2,63	2,33
<b>Probe 3</b>	0	1,36	1,5	1,37	1,43	1,47	1,32
<b>Vergleichsprobe</b>	0	4,84	5,49	5,81	6,09	6,31	6,33

10

Die erfindungsgemäßen Proben 1 bis 3 zeigen im Vergleich zu einer Probe ohne dotiertes TiO<sub>2</sub> durchweg geringere DL-Werte.

**Tabelle 6:** DA nach Xenotest 1200 CPS

15

	Lagerdauer [h]						
	0	350	700	1000	1500	2000	3000
<b>Probe 1</b>	0	-0,29	-0,36	-0,33	-0,46	-0,62	-1,08
<b>Probe 2</b>	0	-0,73	-0,71	-0,61	-0,6	-0,69	-0,8
<b>Probe 3</b>	0	-1,43	-1,37	-1,21	-1,12	-1,21	-1,21
<b>Vergleichsprobe</b>	0	-0,96	-1,21	-1,29	-1,57	-1,73	-2,32

**Tabelle 7:** DB nach Xenotest 1200 CPS

	Lagerdauer [h]						
	0	350	700	1000	1500	2000	3000
<b>Probe 1</b>	0	-5,18	-5,41	-5,47	-5,48	-5,25	-2,8
<b>Probe 2</b>	0	-0,7	-0,73	-0,69	-0,68	-0,58	1,42
<b>Probe 3</b>	0	1,81	1,73	1,64	1,64	1,96	2,8
<b>Vergleichsprobe</b>	0	-7,34	-7,78	-7,84	-8,08	-7,86	-5,17

- 20 Die erfindungsgemäßen Proben 1 bis 3 zeigen im Vergleich zu einer Probe ohne dotiertes TiO<sub>2</sub> durchweg geringere DB-Werte, was bedeutet, dass die Blauverfärbung der erfindungsgemäßen Proben geringer ist als ohne Zusatz von dotiertem TiO<sub>2</sub>.

## Patentansprüche

1. Kunststoff enthaltend
- 5
- a) mindestens ein Pfropfcopolymerisat aufgebaut aus
- i) einer Pfropfgrundlage aufgebaut aus wenigstens einem Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern und  $\alpha$ -Olefinen und
- 10 ii) wenigstens einer Pfropfhülle aufgebaut aus wenigstens einem vinylischen Monomer  
als Komponente A,
- b) 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtsumme der Komponenten A, B und C mit wenigstens einem weiteren Metall dotiertem  $\text{TiO}_2$  als Komponente B und
- 15 c) wenigstens einer weiteren organischen Phase enthaltend ein Polymer als Komponente C.
- 20
2. Kunststoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieser weitere UV-Stabilisatoren als Komponente C enthält.
- 25 3. Kunststoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente D ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , organischen Verbindungen, Metallkomplexen und Mischungen davon.
4. Kunststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass dieser zusätzlich wenigstens ein weiteres Polymer als Komponente E enthält.
- 30
5. Kunststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine vinylische Monomer in der Pfropfhülle ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und Methylacrylat.
- 35
6. Kunststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Pfropfgrundlage Polymere mit einem Anteil an n-Butylacrylat von wenigstens 50 Gew.-% oder Copolymere auf Basis von  $\alpha$ -Olefinen mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  enthält.
- 40

7. Kunststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pfropfhülle ein Styrol-(Meth)acrylnitril-Copolymer oder ein  $\alpha$ -Methylstyrol-(Meth)acrylnitril-Copolymer ist.
- 5
8. Kunststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pfropfhülle in Komponente A und das Polymer in Komponente D das gleiche bzw. gleiche Monomere enthalten.
- 10
9. Kunststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine weitere Metall in Komponente B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Mangan, Vanadium, Chrom, Eisen, Nickel, Kupfer, Zinn, Aluminium, Blei, Silber, Zirconium, Zink, Cobalt, Gallium, Niob, Antimon, Tantal, Strontium, Calcium, Magnesium, Barium, Molybdän, Silicium und Mischungen davon.
- 15
10. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 durch Vermischen der einzelnen Komponenten.
11. Verwendung eines Kunststoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 9 beim Extrudieren, Spritzgießen, in Schäumen, Fasern, Folien und Schichtstoffen.
- 20
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Schichtstoffen die Mischung in einer äußeren, UV Strahlung ausgesetzter Schicht vorliegt.
- 25
13. Extrusionsteile, Spritzgussteile, Schäume, Fasern, Folien oder Schichtstoffe enthaltend einen Kunststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

30

35

Fig. 1

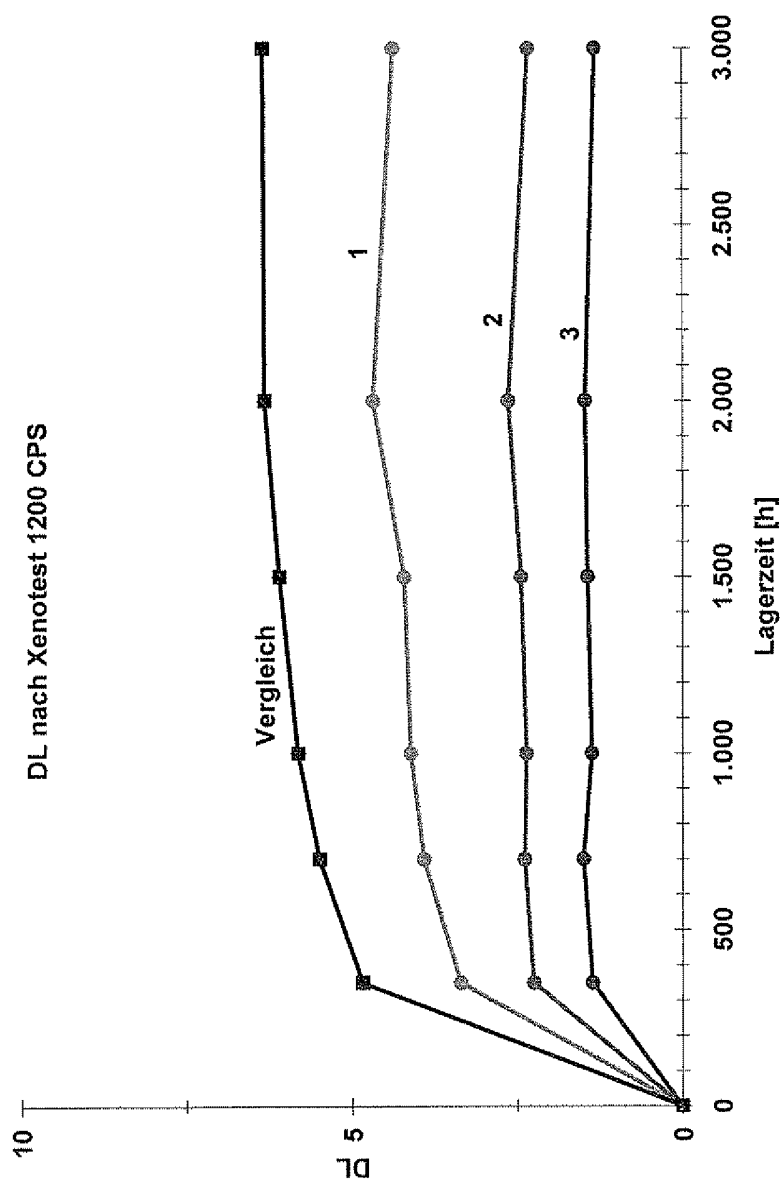


Fig. 2

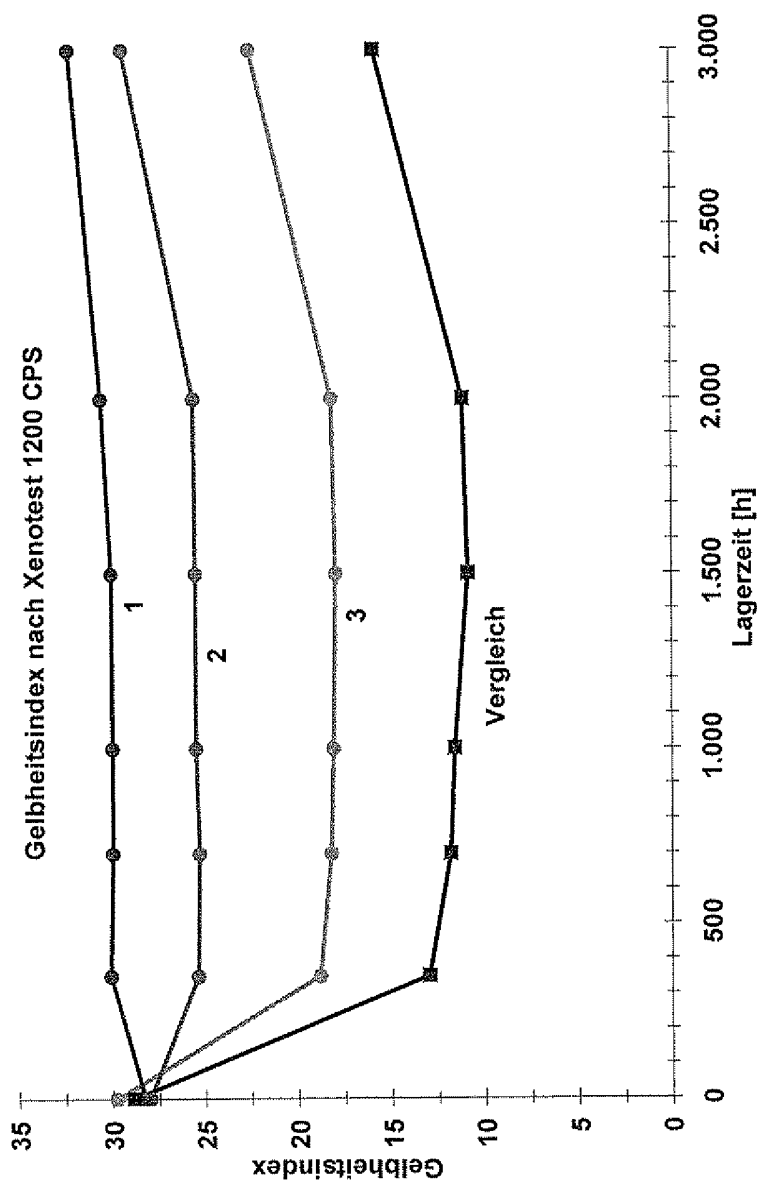




Fig. 3

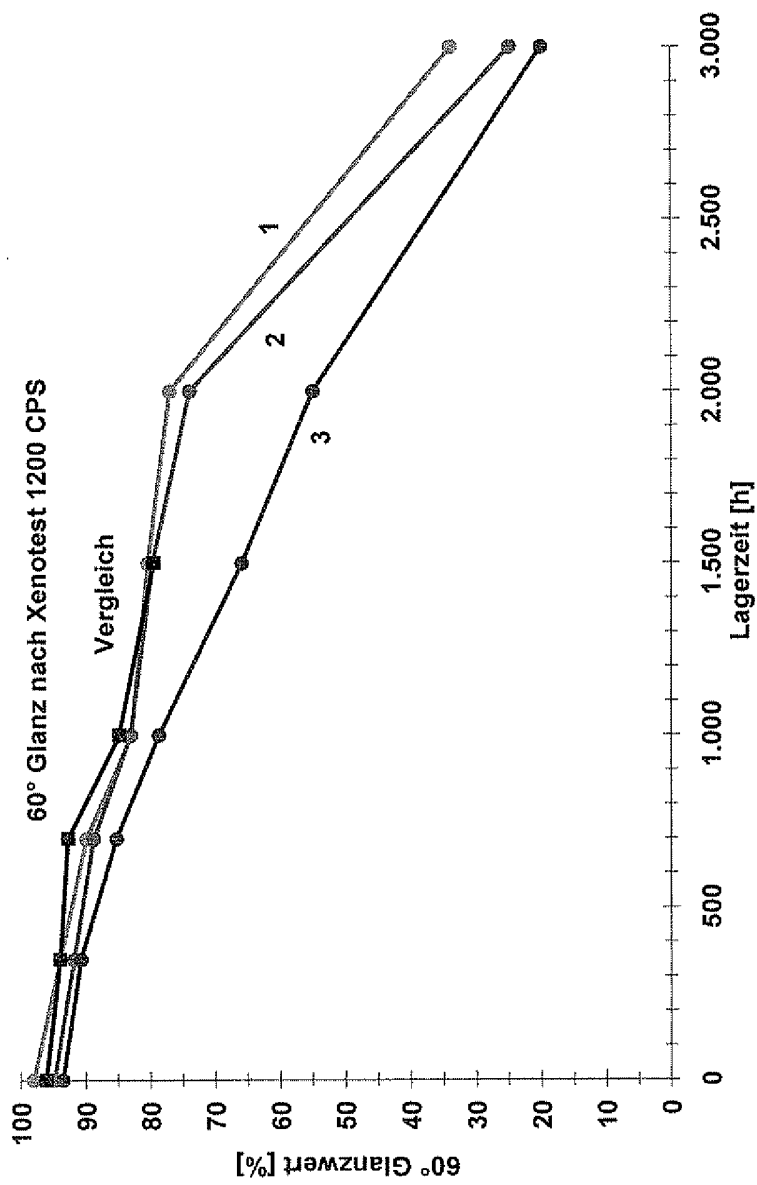
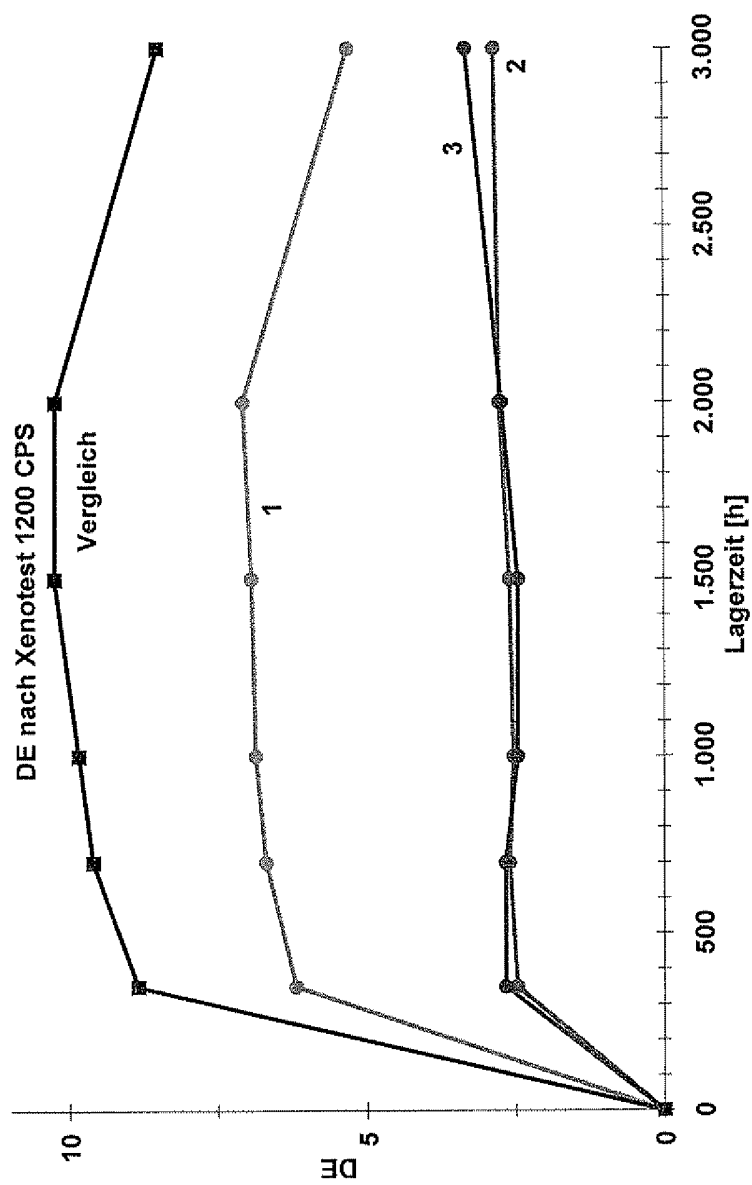


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/058924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L51/00 C08L25/08 C08K3/00 C08F265/04 C08F255/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L C08F C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 083 841 A (BAKELITE LTD) 20 September 1967 (1967-09-20) example 2 page 2, lines 8-19 page 2, lines 85-92 page 2, lines 20-29; claims 4,5	1-3, 5, 6, 8-13
X	DE 195 08 312 A1 (BASF AG [DE]) 12 September 1996 (1996-09-12) claim 1 page 4, lines 34,35 page 2, line 60 - page 3, line 59; claims 2-4 page 4, lines 36,37,2-27	1-8, 10-13
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2007

Date of mailing of the international search report

04/12/2007

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer  
  
Hammond, Andrew

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/058924

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 226 127 A (BAYER AG [DE]) 24 June 1987 (1987-06-24) claims 1,9 page 4, lines 12-14; examples page 6, lines 1-24 page 3, line 54 - page 5, line 50 -----	1-13
Y	JP 2004 323566 A (TEIJIN CHEMICALS LTD) 18 November 2004 (2004-11-18) abstract -----	1-13
Y	WO 2004/099300 A (OXONICA LTD [GB]; PARK GEORGE BARRY [GB]) 18 November 2004 (2004-11-18) abstract; claims 1,15-18 page 4, lines 7-17 page 5, lines 18-27 -----	1-13
A	US 3 329 648 A (CHOPOORIAN JOHN A) 4 July 1967 (1967-07-04) claims 1-20 column 5, line 21 - column 6, line 75; examples -----	1-13
A	US 6 235 839 B1 (GUENTHERBERG NORBERT [DE] ET AL) 22 May 2001 (2001-05-22) abstract column 6, lines 20-67 column 9, lines 1-3; claims 1-10 -----	1-13
A	JP 2000 265029 A (TECHNO POLYMER KK) 26 September 2000 (2000-09-26) abstract -----	1-13
A	US 3 489 699 A (BATTAERD HENDRIK A J ET AL) 13 January 1970 (1970-01-13) abstract; claim 1 column 4, lines 15,16 column 3, line 12 - column 9, line 75; claims -----	1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/058924

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1083841	A	20-09-1967	NONE
DE 19508312	A1	12-09-1996	NONE
EP 0226127	A	24-06-1987	DE 3544296 A1 19-06-1987 JP 62141060 A 24-06-1987
JP 2004323566	A	18-11-2004	NONE
WO 2004099300	A	18-11-2004	AU 2004236467 A1 18-11-2004 BR PI0410057 A 23-05-2006 CA 2524628 A1 18-11-2004 CN 1816591 A 09-08-2006 EP 1620499 A1 01-02-2006 KR 20060015577 A 17-02-2006 US 2007055000 A1 08-03-2007
US 3329648	A	04-07-1967	NONE
US 6235839	B1	22-05-2001	AT 203257 T 15-08-2001 AU 4383797 A 14-04-1998 BR 9711401 A 17-08-1999 CA 2266513 A1 26-03-1998 CN 1237993 A 08-12-1999 DE 19638256 A1 26-03-1998 WO 9812257 A1 26-03-1998 EP 0927226 A1 07-07-1999 JP 2001500556 T 16-01-2001
JP 2000265029	A	26-09-2000	NONE
US 3489699	A	13-01-1970	AU 425620 B2 29-06-1972 AU 1676667 A 17-07-1969 DE 1745024 A1 30-03-1972 FR 1551757 A 27-12-1968 GB 1217073 A 23-12-1970

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/058924

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C08L51/00 C08L25/08 C08K3/00 C08F265/04 C08F255/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L C08F C08K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 083 841 A (BAKELITE LTD) 20. September 1967 (1967-09-20) Beispiel 2 Seite 2, Zeilen 8-19 Seite 2, Zeilen 85-92 Seite 2, Zeilen 20-29; Ansprüche 4,5	1-3,5,6, 8-13
X	DE 195 08 312 A1 (BASF AG [DE]) 12. September 1996 (1996-09-12) Anspruch 1 Seite 4, Zeilen 34,35 Seite 2, Zeile 60 - Seite 3, Zeile 59; Ansprüche 2-4 Seite 4, Zeilen 36,37,2-27	1-8, 10-13
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. November 2007		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 04/12/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hammond, Andrew

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 226 127 A (BAYER AG [DE]) 24. Juni 1987 (1987-06-24) Ansprüche 1,9 Seite 4, Zeilen 12-14; Beispiele Seite 6, Zeilen 1-24 Seite 3, Zeile 54 - Seite 5, Zeile 50 -----	1-13
Y	JP 2004 323566 A (TEIJIN CHEMICALS LTD) 18. November 2004 (2004-11-18) Zusammenfassung -----	1-13
Y	WO 2004/099300 A (OXONICA LTD [GB]; PARK GEORGE BARRY [GB]) 18. November 2004 (2004-11-18) Zusammenfassung; Ansprüche 1,15-18 Seite 4, Zeilen 7-17 Seite 5, Zeilen 18-27 -----	1-13
A	US 3 329 648 A (CHOPOORIAN JOHN A) 4. Juli 1967 (1967-07-04) Ansprüche 1-20 Spalte 5, Zeile 21 - Spalte 6, Zeile 75; Beispiele -----	1-13
A	US 6 235 839 B1 (GUENTHERBERG NORBERT [DE] ET AL) 22. Mai 2001 (2001-05-22) Zusammenfassung Spalte 6, Zeilen 20-67 Spalte 9, Zeilen 1-3; Ansprüche 1-10 -----	1-13
A	JP 2000 265029 A (TECHNO POLYMER KK) 26. September 2000 (2000-09-26) Zusammenfassung -----	1-13
A	US 3 489 699 A (BATTAERD HENDRIK A J ET AL) 13. Januar 1970 (1970-01-13) Zusammenfassung; Anspruch 1 Spalte 4, Zeilen 15,16 Spalte 3, Zeile 12 - Spalte 9, Zeile 75; Ansprüche -----	1-13

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/058924

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1083841	A	20-09-1967	KEINE	
DE 19508312	A1	12-09-1996	KEINE	
EP 0226127	A	24-06-1987	DE 3544296 A1 JP 62141060 A	19-06-1987 24-06-1987
JP 2004323566	A	18-11-2004	KEINE	
WO 2004099300	A	18-11-2004	AU 2004236467 A1 BR PI0410057 A CA 2524628 A1 CN 1816591 A EP 1620499 A1 KR 20060015577 A US 2007055000 A1	18-11-2004 23-05-2006 18-11-2004 09-08-2006 01-02-2006 17-02-2006 08-03-2007
US 3329648	A	04-07-1967	KEINE	
US 6235839	B1	22-05-2001	AT 203257 T AU 4383797 A BR 9711401 A CA 2266513 A1 CN 1237993 A DE 19638256 A1 WO 9812257 A1 EP 0927226 A1 JP 2001500556 T	15-08-2001 14-04-1998 17-08-1999 26-03-1998 08-12-1999 26-03-1998 26-03-1998 07-07-1999 16-01-2001
JP 2000265029	A	26-09-2000	KEINE	
US 3489699	A	13-01-1970	AU 425620 B2 AU 1676667 A DE 1745024 A1 FR 1551757 A GB 1217073 A	29-06-1972 17-07-1969 30-03-1972 27-12-1968 23-12-1970