

(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
7. November 2002 (07.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/088236 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 5/00**,
C08G 65/332

16, 49448 Lemförde (DE). **FLUG, Thomas** [DE/DE]; Pa-
storenkamp 2, 49419 Wagenfeld (DE). **HACKL, Christa**
[AT/DE]; An der Buddemühle 8, 49152 Bad Essen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04597

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. April 2002 (25.04.2002)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität:**
101 20 838.3 27. April 2001 (27.04.2001) DE

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

(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): MALZ, Hauke**
[DE/DE]; Gagelstrasse 36, 49356 Diepholz (DE).
BRAND, Johann, Diedrich [DE/DE]; Zum Wallgraben

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

(54) **Title:** MIXTURE OF SUBSTANCES FOR THE UV-STABILISATION OF SYNTHETIC MATERIALS AND THE PRO-
DUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung:** STOFFMISCHUNG ZUR UV-STABILISIERUNG VON KUNSTSTOFFEN UND HERSTELLUNG DAVON

(57) **Abstract:** The invention relates to a mixture of substances with a number average molecular weight of between 500 and 15000 g/mol, whereby the number average molecular weight is different from the weight average molecular weight which is obtainable by A) reacting UV-absorbers, or a mixture of UV-absorbers and stabilisers for synthetic materials with diols, whereby at least one section of the UV-absorbers or the stabilisers comprise at least two groups which react against diols, and/or B) reacting UV-absorbers, or a mixture of UV-absorbers and stabilisers for thermoplastic synthetic materials with a polyol.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Stoffmischung mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 15000 g/mol, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht ungleich des gewichtsmittleren Molekulargewichts ist, erhältlich durch A) Umsetzung von UV-Absorbieren, oder einer Mischung von UV-Absorbieren und Stabilisatoren für Kunststoffe, mit Diolen, wobei mindestens ein Teil der UV-Absorbieren oder der Stabilisatoren mindestens zwei gegenüber Diolen reaktive Gruppen aufweist, und/oder B) Umsetzung von UV-Absorbieren, oder einer Mischung von UV-Absorbieren und Stabilisatoren für thermoplastische Kunststoffe, mit einem Polyol.



WO 02/088236 A1

Stoffmischung zur UV-Stabilisierung von Kunststoffen und Herstellung davon

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Stoffmischung zur UV-Stabilisierung von Kunststoffen, insbesondere von thermoplastischen Polyurethanen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen
10 500 und 15000 g/mol, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht ungleich des gewichtsmittleren Molekulargewichts ist, erhältlich durch A) Umsetzung von UV-Absorbern mit Diolen und/oder B) Umsetzung von UV-Absorbern mit einem Polyol, sowie die Herstellung der Stoffmischung und deren Verwendung zur Herstellung
15 und Verwendung von Polyurethanen.

Thermoplastisches Polyurethan (TPU) wird im allgemeinen mit Thermo- und UV-Stabilisatoren stabilisiert, um die Abnahme der mechanischen Eigenschaften und die Verfärbung der Produkte
20 aufgrund oxidativer Schädigung zu minimieren. Eine Gruppe der UV-Stabilisatoren sind die UV-Absorber, die das energiereiche UV-Licht absorbieren und die Energie dissipieren. Gängige UV-Absorber, welche in der Technik Verwendung finden, gehören z.B. zur Gruppe der Zimtsäureester, der Diphenylcyanacrylate, Diaryl-
25 butadiene sowie der Benzotriazole.

WO 96/15184 beschreibt die Verwendung von Arylacrylsäureestern als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren für nicht lebendes, organische Material.

30

DE-A-34 24 555 beschreibt die Herstellung und Verwendung zur UV-Stabilisierung von thermoplastischen Kunststoffen von Malonsäurepolyestern und Malonsäurepolyesteramiden.

35 EP-A-826 725 offenbart stabilisierte Polyurethane, die als Stabilisatoren Diglycidylterephthalat oder Triglycidyltrimellitat in Kombination mit UV-Filtern enthalten.

EP-A-698637 beschreibt Benzotriazole, die an 5-Position substituiert sind und als UV-Absorber für Polyurethane und Polyharnstoffe, gegebenenfalls in Kombination mit HALS-Aminen als Stabilisatoren, Verwendung finden.
40

Auch wenn diese derzeit erhältlichen Produkte hinsichtlich ihrer
45 Absorptionseigenschaften bereits optimiert sind, so bestehen bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften und ihrer Kompatibilität zum TPU noch erhebliche Defizite. So sind viele kommerziell

erhältliche UV-Absorber niedermolekular mit einer Molmasse kleiner 400 g/mol. Dies führt dazu, dass sich der UV-Absorber mit der Zeit aus dem zu stabilisierenden Kunststoff verflüchtigt. Durch den Verlust an UV-Absorber verliert der Kunststoff auch
5 seinen Schutz vor UV-induzierter Schädigung.

Oft wird daher versucht, die Molmasse des UV-Absorbers durch Oligomerisierung anzuheben. Häufig erhält man dabei aber kristalline, schlechtlösliche UV-Absorber, die aus dem
10 TPU ausmigrieren und an der Oberfläche durch einen deutlichen Belag sichtbar werden, was das optische Erscheinungsbild des Produktes beeinträchtigt und zu einem Verlust der Absorbereigenschaften führt, da die Wirkstoffgruppe eliminiert wird.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein Mittel zur UV-Stabilisierung von Kunststoffen zu entwickeln, das einfach, kontrollierbar, homogen und reproduzierbar in Kunststoffe, bevorzugt in thermoplastische Kunststoffe, insbesondere thermoplastische Polyurethane eingearbeitet werden kann. Zudem sollte
20 dieses Mittel insbesondere in thermoplastischen Polyurethanen weitgehend fogging-, migrations- und ausblühfrei bei allen Temperaturen sein, d.h. einen deutlich geringeren Verlust an UV-absorbierender Komponente durch Verdampfen aus dem TPU, sowie eine deutlich geringere Belagbildung auf der Oberfläche der
25 thermoplastischen Polyurethane zeigen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Mittel bereit zu stellen, das neben einer UV-Stabilisierung auch eine thermische Stabilisierung von Kunststoffen, insbesondere von thermoplastischen Polyurethanen bewirkt, wobei beide stabilisierende Wirkungen optimal aufeinander
30 abgestimmt werden sollen, um bezüglich beider Eigenschaften eine besonders effektive Wirkung bei gleichzeitig möglichst geringem Materialeinsatz zu erreichen.

Die Aufgabe konnte durch eine, bevorzugt amorphe oder flüssige,
35 Stoffmischung zur UV-Stabilisierung, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 15000 g/mol, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht ungleich des gewichtsmittleren Molekulargewichts ist. Die Stoffe der Mischung weisen ein uneinheitliches Molekulargewicht auf und liegen in Form einer Molekular-
40 gewichtsverteilung vor. Es hat sich gezeigt, dass derartige Stoffmischungen unerwartet vorteilhaft in thermoplastische Kunststoffe zur UV-Stabilisierung eingearbeitet werden können.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Stoffmischung (I)
45 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 15000 g/mol, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht ungleich des gewichtsmittleren Molekulargewichts ist, erhältlich durch

- A) Umsetzung von UV-Absorbern (II), oder einer Mischung von UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren für Kunststoffe (III), mit Diolen (IV), wobei mindestens ein Teil der UV-Absorber (II) oder der Stabilisatoren (III) mindestens zwei gegenüber Diolen (IV) reaktive Gruppen aufweist, und/oder
- B) Umsetzung von UV-Absorbern (II), oder einer Mischung von UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren für thermoplastische Kunststoffe (III), mit einem Polyol (V).

10

Ferner ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Stoffmischung, dadurch gekennzeichnet, dass man UV-Absorber (II) oder eine Mischung von UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren (III) mit Diolen (IV), umsetzt, wobei mindestens ein Teil der UV-Absorber (II) oder der Stabilisatoren (III) mindestens zwei gegenüber Diolen (IV) reaktive Gruppen aufweist und ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man einen UV-Absorber (II), oder eine Mischung von UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren (III), mit einem Polyol (V) umsetzt, wobei das Polyol bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 75 F g/mol bis 250 F g/mol aufweist und F die Zahl der funktionellen Gruppen im Polyol darstellt.

Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffmischung zur UV-Stabilisierung von Kunststoffen, bevorzugt von thermoplastischen Kunststoffen, besonders bevorzugt von thermoplastischen Polyurethanen.

Ebenfalls ist Gegenstand dieser Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, bevorzugt thermoplastischen Polyurethanen, wobei zur UV-Stabilisierung die erfindungsgemäße Stoffmischung verwendet wird.

Schließlich sind Gegenstand der Erfindung Polyurethane, die gemäß vorstehend beschriebenen Verfahren herstellbar sind.

Die Begriffe Stoffmischung (I), UV-Absorber (II), Stabilisator (III), Diol (IV) und Polyol (V) sollen nachstehend erläutert werden.

40

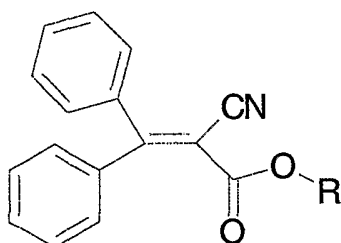
Unter UV-Absorber (II) werden im allgemeinen Verbindungen mit Absorptionsvermögen für Ultraviolettstrahlung, bevorzugt durch strahlungslose Desaktivierung, verstanden. Beispiele hierfür sind Derivate des Benzophenons, in 3-Stellung phenyl-substituierte Acrylate, bevorzugt mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Derivate der Diarylbutadiene, Derivate des Benzotriazols, Salicylate,

organische Nickel-Komplexe und UV-absorbierende Naturstoffe wie Umbelliferon.

Die UV-Absorber (II) der vorliegenden Erfindung weisen mindestens 5 eine Gruppe auf, die gegenüber dem Diol (IV) oder dem Polyol (V) reaktiv ist, beispielsweise eine Carboxyl-, Ester-, Thioester- und Amidgruppen, und über die eine kovalente Bindung an das Diol (IV) oder das Polyol (V) erfolgen kann.

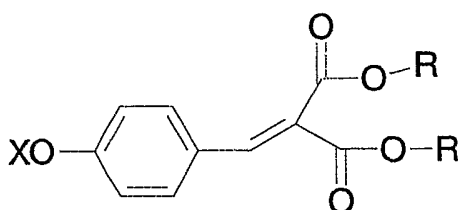
10 Bevorzugt verwendet werden als UV-Absorber (II) Verbindungen gemäß den allgemeinen Formeln II.1 bis II.5,

15



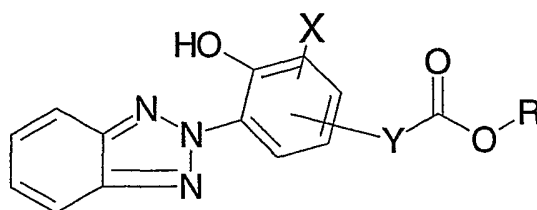
II.1

20



II.2

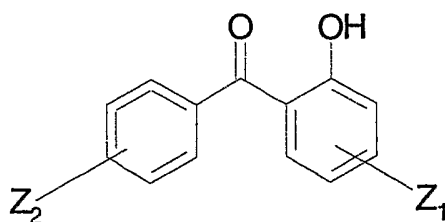
25



II.3

30

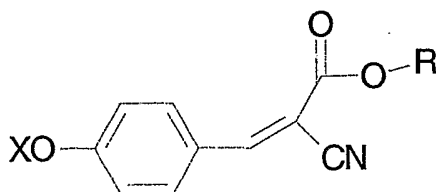
35



II.4

40

45



II.5

in denen X ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten C₁-C₂₀-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkylrest, gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiert mit einem C₁-C₂₀-Alkylrest oder Phenylalkylrest, oder ein gehindertes Amin bedeutet,

5

R ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten C₁-C₁₀-Alkylrest, bevorzugt C₁-C₂-Alkylrest, C₁-C₁₀-Alkoxyalkylrest oder C₁-C₁₀-Alkenylrest bedeutet und Y eine kovalente Bindung oder ein linearer oder verzweigter C₁-C₁₂-Alkylrest ist und Z₁ und Z₂

10 lineare, verzweigte oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei bevorzugt mindestens einer der Reste mit einer Gruppe der Formel -COOR oder -CONHR substituiert ist, und wobei R wie vorstehend definiert ist.

15

Besonders bevorzugt werden UV-Stabilisatoren (II) gemäß den allgemeinen Formeln II.1 und/oder II.3, insbesondere gemäß der Formel II.3 verwendet. Weiterhin können bevorzugt UV-Stabilisatoren (II) verwendet werden, die in US 5,508,025 (insbesondere

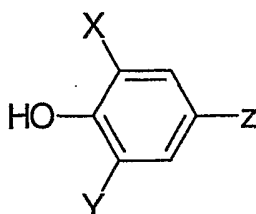
20 auf Spalten 5 und 6) offenbart sind. Ebenfalls können Gemische der genannten UV-Stabilisatoren vorteilhaft eingesetzt werden, da dadurch verschiedene Bereiche des UV-Lichtes absorbiert werden können.

25 Im Rahmen dieser Anmeldung umfasst der Begriff Stabilisator (III) die für thermoplastische Kunststoffe allgemein bekannten Stabilisatoren, wie beispielsweise Phosphite, Thiosynergisten, HALS-Verbindungen, Quencher, und sterisch gehinderte Phenole. Die Stabilisatoren (III) der vorliegenden Erfindung weisen mindestens

30 eine Gruppe auf, die gegenüber dem Diol (IV) oder dem Polyol (V) reaktiv ist, beispielsweise eine Carboxyl-, Ester-, Thioester und Amidgruppe, und über die eine kovalente Bindung an das Diol (IV) oder das Polyol (V) erfolgen kann.

35 Bevorzugt verwendet werden als Stabilisatoren (III) sterisch gehinderte Phenole der allgemeinen Formel III.1,

40

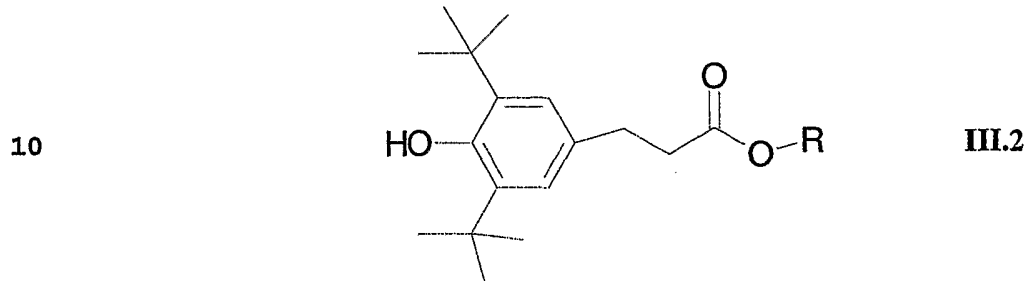


III.1

45 in der X und Y unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten und

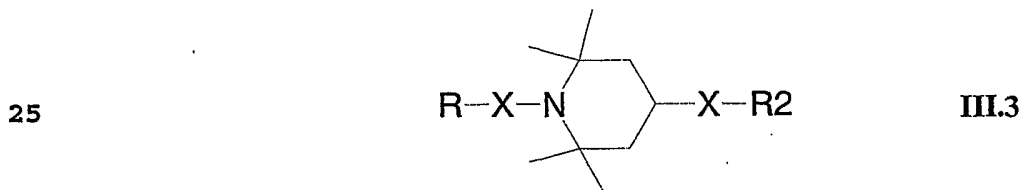
Z eine Carboxylgruppe bedeutet, die über eine kovalente Bindung oder einen C₁-C₁₂-Alkylrest mit dem Phenylrest verbunden ist.

Bevorzugt eingesetzt als Stabilisator (III) wird eine Verbindung
5 gemäß der allgemeinen Formel III.2,



15 in der R ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einen Methylrest oder Ethylrest, bedeutet.

Weiterhin können als Stabilisator (III) auch Hindered Amine
20 Light Stabilizers (HALS) der allgemeinen Formel III.3 bevorzugt verwendet werden,



in der X eine kovalente Bindung, ein Stickstoffatom, ein Sauerstoffatom eine Amidgruppe oder eine Estergruppe ist und R und R₂
30 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei mindestens einer der Reste mindestens eine funktionelle Gruppe, wie eine Carboxylgruppe, Estergruppe oder eine Amidgruppe aufweist, so dass über diese funktionelle Gruppe eine Anknüpfung an das Diol (IV) oder
35 Polyol (V) möglich ist.

Darüber hinaus können auch Mischungen von verschiedenen Stabilisatoren (III), wie beispielsweise Stabilisatoren mit phenolischen Wirkstoffgruppen und HALS-Aminen verwendet werden.

40 Unter Diolen (IV) werden im Rahmen dieser Erfindung lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen verstanden, die zwei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus OH-Gruppen, bevorzugt primäre OH-Gruppen, NHR-Gruppen, wobei R
45 ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest ist, SH-Gruppen oder Gemischen dieser Gruppen, aufweisen. Beispiele für Diolen (IV)

sind 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und Diethylenglykol.

Als Polyol (V) können im Rahmen dieser Erfindung allgemein
5 übliche Polyole, beispielsweise Polyesterole, Polycarbonatdirole, Polyetherole, Polythioetherole, Polyetheresterole und/oder Polyetherpolythioetherole, bevorzugt Polyetherole eingesetzt werden, die mindestens zwei gegenüber den UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren (III) reaktive Gruppen, d.h. bevorzugt gegenüber
10 Carboxylgruppen, Estergruppen und/oder Amidgruppen reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen, und/oder Aminogruppen. Die Polyole (V) können linear oder verzweigt aufgebaut sein und weisen ein bevorzugt zahlenmittleres Molekulargewicht von $75 \times F$ g/mol bis $250 \times F$ g/mol, mehr bevorzugt $100 \times F$
15 g/mol bis $200 \times F$ g/mol, insbesondere $100 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol auf, wobei der Ausdruck F die Anzahl der funktionellen Gruppen im Polyol (V) darstellt. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts des Polyols ist beispielsweise der Stickstoff oder der Sauerstoff, über den das Polyol in einer Amid- oder Esterstruktur an
20 einen UV-Absorber (II) oder Stabilisator (III) gebunden ist, mitzuzählen. Der Begriff Polyol (V) beschreibt in dieser Anmeldung nicht ein konkretes Molekül, sondern quasi ein Polyolgemisch, das keine einheitliches Molekulargewicht aufweist, d.h. das Polyol (V) weist eine Molekulargewichtsverteilung auf, wobei das zahlen-
25 mittlere Molekulargewicht ungleich dem gewichtsmittleren Molekulargewicht ist. Bevorzugt ist hierbei das zahlenmittlere Molekulargewicht kleiner als das gewichtsmittlere Molekulargewicht, d.h. $M_w/M_n > 1$, mehr bevorzugt ist M_w/M_n 1,01 bis 50, stärker bevorzugt 1,1 bis 15, besonders bevorzugt ist M_w/M_n 1,1 bis 5.
30 Als Polyol (V) werden bevorzugt Polyetherole und Polyesterole verwendet. Besonders bevorzugt sind Polyetherole.

Geeignete Polyetherpolyole werden im allgemeinen nach bekannten
35 Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation
40 mit Lewis-Säuren oder Multimetall-Cyanidverbindungen als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt werden. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und
45 1,2-Propylenoxid oder Tetrahydrofuran. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht:

Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, Alkanolamine, mehrwertige, insbesondere zweiwertige und/oder höherwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, 5 Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, und Saccharose.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden.

15 Durch Umsetzung der UV-Absorber (II) und gegebenenfalls der Stabilisatoren (III) mit Diolen (IV) und/oder Polyolen (IV) erhält man die erfindungsgemäße Stoffmischung (I), wobei diese eine Mischung von Verbindungen mit uneinheitlichem Molekulargewicht darstellt.

20

Im Rahmen dieser Anmeldung umfasst der Begriff Stoffmischung (I) zwei unterschiedlich aufgebaute Verbindungstypen:

A) Der Begriff Stoffmischung (I) umfasst Verbindungen die durch 25 Umsetzung von UV-Absorbern (II), oder einer Mischung von UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren für thermoplastische Kunststoffe (III), mit Diolen (IV), erhältlich sind, wobei mindestens ein Teil der UV-Absorber (II) oder der Stabilisatoren (III) mindestens zwei gegenüber Diolen (IV) reaktive 30 Gruppen aufweist. Als reaktive Gruppen sind, wie bereits vorstehend ausgeführt, im allgemeinen Carbonsäure-, Ester-, Thioester und Amidgruppen geeignet. Bevorzugt sind Estergruppen. Die Verbindung der UV-Absorber (II) und gegebenenfalls der Stabilisatoren (III) mit dem Diol (IV) kann daher 35 durch allgemein bekannte Veresterungs-, Umesterungs und/oder Amidierungsreaktionen erfolgen.

Vorstehend genannte Umsetzung würde zu hochmolekularen Verbindungen führen, wenn Komponenten (II) und (III) mit 40 zwei reaktiven Gruppen und Diolen (IV) stöchiometrisch umgesetzt werden. Es sind jedoch Verbindungen im Stoffgemisch wünschenswert, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von < 15000 g/mol, bevorzugt < 10000 g/mol, besonders bevorzugt < 3000 g/mol aufweisen, so dass eine Begrenzung des Molekulargewichts zu erfolgen hat. Dies kann beispielsweise er- 45 reicht werden durch eine Unstöchiometrie der Komponenten (II) und gegebenenfalls (III) und (IV) oder durch Zusatz von

Komponenten (II) und gegebenenfalls (III), die nur eine gegenüber dem Diol (IV) reaktive Gruppe aufweisen. Wird eine Unstöchiometrie der Komponenten gewählt, um die Molmasse zu regulieren, so wird sie bevorzugt so gewählt, dass die Komponente II oder eine Mischung der Komponenten II im äquivalenten Überschuss zu der Komponente IV ist. Bevorzugt wird durch die Wahl des Verhältnisses die Anzahl an freien aliphatischen OH-Gruppen in der Stoffmischung minimiert. Weiterhin ist auch der Zusatz eines üblichen kettenregelnden Additivs, wie beispielsweise ein Monool oder ein Monoester möglich. Bevorzugte Kettenregler werden nachstehend beschrieben.

B) Der Begriff Stoffmischung (I) umfasst Verbindungen, die durch Umsetzung von UV-Absorbern (II), oder einem Gemisch von UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren für thermoplastische Kunststoffe (III), mit einem Polyol (V), erhältlich sind, wobei das Polyol (V) bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $75 F$ g/mol bis $250 F$ g/mol aufweist und F die Zahl der funktionellen Gruppen im Polyol darstellt. Auch hier kann die Bindung des UV-Absorbers (II) oder des Stabilisators (III) an das Polyol (V) beispielsweise über Estergruppen, Amidgruppen und/oder Thioestergruppen, bevorzugt Estergruppen, hergestellt werden. Vorstehend genannte Umsetzung würde zu hochmolekularen Verbindungen oder sogar Vernetzungen führen, wenn Komponenten (II) und (III) mit zwei reaktiven Gruppen und Polyole (V) stöchiometrisch umgesetzt werden. Es sind jedoch Verbindungen im Stoffgemisch wünschenswert, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von < 15000 g/mol, bevorzugt < 10000 g/mol, besonders bevorzugt < 3000 g/mol aufweisen, so dass eine Begrenzung des Molekulargewichts zu erfolgen hat. Dies kann beispielsweise erreicht werden durch eine Unstöchiometrie der Komponenten (II) und gegebenenfalls (III) und (V) oder durch Zusatz von Komponenten (II) und gegebenenfalls (III), die nur eine gegenüber dem Polyol (V) reaktive Gruppe aufweisen. Wird eine Unstöchiometrie der Komponenten gewählt, um die Molmasse zu regulieren, so wird sie bevorzugt so gewählt, dass die Komponente II oder eine Mischung der Komponenten II im äquivalenten Überschuss zu der Komponente V ist. Bevorzugt wird durch die Wahl des Verhältnisses die Anzahl an freien aliphatischen OH-Gruppen in der Stoffmischung minimiert. Weiterhin ist auch der Zusatz eines üblichen kettenregelnden Additivs, wie beispielsweise ein Monool oder ein Monoester möglich. Bevorzugte Kettenregler werden nachstehend beschrieben.

Ebenfalls umfasst die erfindungsgemäße Stoffmischung ein Gemisch der unter Punkt A) und Punkt B) erläuterten Verbindungstypen. Ein solches Gemisch kann auch aus den Einsatzstoffen in situ hergestellt werden.

5

- Bevorzugt werden die Reaktionsbedingungen zur Herstellung der Stoffmischung (I) in beiden Fällen so gewählt, dass das Reaktionsprodukt möglichst wenig, bevorzugt keine, freien reaktiven, d.h. aliphatische OH-Gruppen aufweist, da diese bei der
- 10 Verarbeitung in thermoplastischen Urethan mit den Isocyanat- bzw. Urethangruppen reagieren und damit zu einem Molmassenabbau des Polymers führen können. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Stoffmischung (I) eine aliphatische Hydroxylzahl (OHZ) von kleiner 20, bevorzugt kleiner 10, besonders bevorzugt
- 15 von kleiner 5 auf, wobei aliphatische OHZ bedeutet, dass zur Bestimmung der OHZ nur aliphatische OH-Gruppen berücksichtigt werden, die freien OH-Gruppen der sterisch gehinderten Phenole jedoch nicht. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt folglich ein Äquivalenz-Überschuss an UV-Absorber (II) und gegebenenfalls
- 20 Stabilisator (III) gegenüber Diol (IV) oder Polyol (V) vor.

- Zur Herstellung der Stoffmischungen (I) können UV-Absorber (II), oder ein Mischung aus UV-Absorbieren (II) und Stabilisatoren (III), verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt
- 25 in dieser Mischung ein Gewichtsverhältnis von Absorber (II) zu Stabilisator (III) von 10 : 90 bis 99 : 1, bevorzugt von 20 : 80 bis 80 : 20 und besonders bevorzugt von 40 : 60 bis 80 : 20 vor.

- Die erfindungsgemäßen Stoffmischungen (I) enthalten Verbindungen
- 30 mit unterschiedlichen Molekulargewichten, d.h. diese Verbindungen liegen in Form einer Molekulargewichtsverteilung in der erfindungsgemäßen Stoffmischung (I) vor, so dass die erfindungsgemäße Stoffmischung (I) ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) zwischen 500 und 15000 g/mol, bevorzugt zwischen 600 und
- 35 10000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 600 und 3000 g/mol aufweist und dass das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) ungleich des gewichtsmittleren Molekulargewichts (M_w) ist. Es ist bevorzugt, dass in der erfindungsgemäßen Stoffmischung das zahlenmittlere Molekulargewicht kleiner als das gewichtsmittlere Mole-
- 40 kulargewicht ist, d.h. $M_w/M_n > 1$, mehr bevorzugt ist M_w/M_n 1,01 bis 50, stärker bevorzugt 1,1 bis 15, besonders bevorzugt ist M_w/M_n 1,1 bis 5.

- Es ist wichtig, vorstehend beschriebene Molekulargewichtsbereiche
- 45 für die erfindungsgemäße Stoffmischung einzuhalten, da in diesem Bereich eine unerwartet vorteilhafte Homogenisierung und Kompatibilisierung der Stoffmischung mit dem thermoplastischen Kunst-

stoff erreicht werden kann. Weiterhin gewährleistet dieses Molekulargewicht ein vorteilhaftes Verhältnis von hochmolekularen schwerflüchtigen Bestandteilen und niedermolekularen Bestandteilen, welche schnell diffundieren und sich so in der Probe
5 homogenisieren können.

Die erfindungsgemäßen Stoffmischungen kristallisieren nicht, sie sind bevorzugt flüssig oder amorph. Liegen sie als Flüssigkeit vor, so weisen sie im allgemeinen eine Viskosität bei Raum-
10 temperatur (25°C) von $h = 10^{-2}$ - 10^2 Pas auf, bevorzugt von $h = 10^{-1}$ - 10^1 Pas, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter mit Kegel-Platte Geometrie.

Die erfindungsgemäßen Stoffmischungen können in allen bekannten
15 Kunststoffen, beispielsweise Acrylsäure-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), ASA, SAN, Polyethylen, Polypropylen, EPM, EPDM, PVC, Acrylatkautschuk, Polyester, Polyoxymethylen (POM), Polyamid (PA), PC (Polycarbonat) und/oder kompakte oder zellige Polyurethanen, wie beispielsweise Weich-, Hart- und Integralschäume,
20 Gießelastomere, RIM-Systeme und thermoplastische Polyurethane, zur Stabilisierung, bevorzugt gegen UV-Strahlung, eingesetzt werden. Außerdem sind die Stoffmischungen geeignet, allgemein organische Verbindungen zu stabilisieren, beispielsweise organische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis
25 100000 g/mol, beispielsweise Polyester, Polyether, Polyesterole, Polyetherole. Bevorzugt werden die Stoffmischungen der vorliegenden Erfindung in thermoplastischen Polyurethanen eingesetzt.

Eine Einarbeitung in die genannten Kunststoffe kann bei der Herstellung oder bei der Verarbeitung erfolgen. Weiterhin können
30 die erfindungsgemäßen Stoffmischungen als Konzentrat verwendet werden.

Bevorzugt enthalten die Kunststoffe, insbesondere die TPUs, die
35 erfindungsgemäßen Stoffmischungen in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des thermoplastischen Kunststoffes.

40 Zusätzlich zu denen erfindungsgemäßen Stabilisatoren können weitere allgemein bekannte Stabilisatoren in den Kunststoffen eingesetzt werden, beispielsweise Phosphite, Thiosynergisten, HALS-Verbindungen, UV-Absorber, Quencher, und sterisch gehinderte Phenole. Beispiele für diese bekannten Stabilisatoren sind
45 in EP-A-698637 (Seite 6, Zeile 13 bis Seite 9, Zeile 33) beschrieben.

12

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere von TPUs, sind allgemein bekannt. Beispielsweise können Polyurethane, bevorzugt TPUs, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10000 und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen hergestellt werden, wobei man die Umsetzung in Gegenwart der erfindungsgemäßen Inhibitoren durchführt. Unter die Komponente (e) fallen auch Hydrolyseschutzmittel wie beispielsweise polymere und niedermolekulare Carbodiimide.

Im Folgenden sollen beispielhaft die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten Polyurethane dargestellt werden. Die bei der Herstellung der Polyurethane üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

- 20 a) Als organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethylbutylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HXDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat.
- 30
- 35
- b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten von 500 bis 8000, bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 800 bis 4000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man Polyetherpolyole ein, beispielsweise solche auf der Basis von allgemein bekannten
- 40
- 45

13

- 5 Startersubstanzen und üblichen Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, bevorzugt Polyetherole basierend auf Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid und insbesondere Polyoxytetramethylen-glykole. Die Polyetherole weisen den Vorteil auf, dass sie eine höhere Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen.
- 10 c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, 15 Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaal kylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können.
- 20 d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 25 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.
- 30 35 e) Neben Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch übliche Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Flammschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Inhibitoren weitere Stabilisatoren, z.B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, 40 Verstärkungsmittel und Weichmacher. In einer bevorzugten Ausführungsform fallen unter die Komponente (e) auch Hydrolyse-
- 45

14

schutzmittel wie beispielsweise polymere und niedermolekulare Carbodiimide.

Neben den genannten Komponenten a) und b) und gegebenenfalls c),
5 d) und e) können auch Kettenregler, üblicherweise mit einem Molekulargewicht von 31 bis 499, eingesetzt werden. Solche Kettenregler sind Verbindungen, die lediglich eine gegenüber Iso-
cyanaten reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, wie z. B. mono-
funktionelle Alkohole, monofunktionelle Amine und/oder mono-
10 funktionelle Polyole. Durch solche Kettenregler kann ein Fließverhalten, insbesondere bei TPUs, gezielt eingestellt werden. Kettenregler können im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente b) eingesetzt werden und fallen definitionsgemäß unter
15 die Komponente c).

Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen.

20 Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf.

Zur Einstellung von Härte der TPU können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert
25 werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (b) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der TPU mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt.

30 Bevorzugt werden zur Herstellung der TPU auch Kettenverlängerer (c) verwendet.

Die Umsetzung kann bei üblichen Kennzahlen erfolgen, bevorzugt bei einer Kennzahl von 60 bis 120, besonders bevorzugt bei einer
35 Kennzahl von 80 bis 110. Die Kennzahl ist definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, d.h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponenten (b) und (c). Bei einer Kennzahl von 100 kommt auf eine Iso-
40 cyanatgruppe der Komponente (a) ein aktives Wasserstoffatom, d.h. eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion, der Komponenten (b) und (c). Bei Kennzahlen über 100 liegen mehr Isocyanatgruppen als OH-Gruppen vor.

45 Die Herstellung der TPU kann nach den bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach one-shot oder dem Prepolymerverfahren,

oder diskontinuierlich nach dem bekannten Prepolymerprozess erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, 5 wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt.

Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z.B. bei Temperaturen von 10 100 bis 280°C, vorzugsweise 140 bis 250°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert.

Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten TPUs, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu den 15 gewünschten Folien, Formteilen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Schläuchen, Kabelsteckern, Faltenbälgen, Schleppkabeln, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselementen erfolgt nach üblichen Verfahren, wie z.B. Spritzguss oder Extrusion.

20 Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren thermoplastischen Polyurethane, bevorzugt die Folien, Formteile, Schuhsohlen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Wischerblätter, Schläuche, Kabelstecker, Faltenbälge, Schleppkabel, 25 Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselemente weisen die eingangs dargestellten Vorteile auf.

Die Erfindung soll anhand der nachstehenden Beispiele veranschaulicht werden.

30 Herstellung der Stoffmischungen (I):

Beispiel 1

35 50 g PTHF 250 (MW:228,51 g/mol; 0,2188 mol) wurden mit 54,76 g (4-Methoxy-Benzyliden)-malonsäurediemthylester (Sanduvor® PR25) (250,25 g/mol; 0,2188 mol) sowie 50 ppm Dimethylzinndilaurat (aus 20%iger Lösung in Dioctyladipat) in einen 250-ml-Kolben gegeben. Man spülte den Kolben mit Stickstoff und erhitzte dann unter 40 Rühren auf 170°C. Durch die Lösung wurde weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Der Umsatz wurde mittel GPC bestimmt. Er betrug nach 13 h/170°C : 98,6 %

45

Beispiel 2

50 g PTHF 250 (MW:228,51 g/mol; 0,2188 mol) wurden mit 54,76 g (4-Methoxy-Benzyliden)-malonsäuredimethylester (250,25 g/mol; 0,2188 mol) und 1 g 1-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (292 g/mol; 3,4 mmol) sowie 50 ppm Dimethylzinn-dilaurat (aus 20%iger Lösung in DOA) in einen 250-ml-Kolben gegeben. Man spülte den Kolben mit Stickstoff und erhitze dann unter Rühren auf 170°C. Durch die Lösung wurde weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren (14,0 g).
Der Umsatz betrug nach 13 h/170°C : 97,9 %

Beispiel 3

50 g PTHF 250 (MW:228,51 g/mol; 0,2188 mol) wurden mit 63,98 g (0,2188 mol) 1-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester sowie 50 ppm Dimethyl-zinndilaurat (aus 20%iger Lösung in DOA) in einen 250-ml-Kolben gegeben und anschließend 6 h bei 170°C unter ständigem Stickstoffstrom umgesetzt. Im 2. Schritt wurden 27,38 g (4-Methoxy-Benzyliden)-malonsäuredimethylester (250,25 g/mol; 0,11 mol) zur Reaktionslösung gegeben und 13 h bei 170° unter Stickstoffspülung gerührt. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren
Die Umsatz betrug 16 h/170°C : 98,4 % (Bestimmung mittels GPC)

Beispiel 4

30 g PTHF 250 (MW:228,51 g/mol; 0,1313 mol) wurden mit 71,28 g Ethyl-2-cyan-3,3-diphenylacrylat (Uvinul® 3035) (277 g/mol; 0,2573 mol) und 1 g 1-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (292 g/mol; 3,4 mmol) sowie 50 ppm Dimethylzinn-dilaurat (aus 20%iger Lösung in DOA) in einen 250-ml-Kolben gegeben. Man spülte den Kolben mit Stickstoff und erhitze dann unter Rühren und unter permanenter Stickstoffspülung auf 170°C. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren.
Die Umsatz betrug nach 12 h/170°C : 97,8 %

Beispiel 5

50 g PTHF 250 (MW:226,85 g/mol; 0,2204 mol) wurden mit 52,4 g (4-Methoxy-Benzyliden)-malonsäuredimethylester (250,25 g/mol; 0,20939 mol) und 6,11 g 28 g Ethyl-2-cyan-3,3-diphenylacrylat (277 g/mol; 0,022057 mol) sowie 50 ppm Dimethylzinndilaurat (aus 20%iger Lösung in DOA) in einen 250-ml-Kolben gegeben. Man spülte

17

den Kolben mit Stickstoff und erhitze dann unter Rühren und Stickstoffspülung auf 170°C. Durch die Lösung wurde weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren.

5 Der Umsatz betrug nach 13 h/170°C : 98,7 %

Beispiel 6

40 g Ethyl-3(3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-tert.butyl-4-hydroxy-
10 phenylpropionat (108,8 mmol) wurden mit 11,2 g (54,4 mmol) Poly-
ethyleneglykol sowie 100 ppm Dimethylzinndilaurat (aus 20%iger
Lösung in DOA) in einen 100-ml-Kolben gegeben und anschließend
7 h bei 140°C unter ständigem Stickstoffstrom umgesetzt. Das ent-
standene Ethanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff)
15 ausgefroren.

Der Umsatz betrug nach 7 h / 94 %

Beispiel 7

20 50 g Pluriol® E 200 (MW:201,83 g/mol; 0,2477mol) wurden
mit 61,99 g (4-Methoxy-Benzyliden)-malonsäuredimethylester
(250,25 g/mol; 0,2477 mol) in einen 250-ml-Kolben gegeben.
Unter Rühren und Stickstoffspülung wurde das Gemisch auf 160°C
aufgeheizt. Das während der Reaktion entstandene Methanol wurde
25 in einer Kühlfalle ausgefroren.

Der Umsatz betrug nach 6 h/160°C : 99,2 %

Beispiel 8

30 11,81 g 1,6 Hexandiol (MW:118,18 g/mol; 0,0999 mol) wurden mit
25 g Sanduvor® PR 25 (205,25 g/mol; 0,0999 mol) und 50 ppm
Dimethylzinndilaurat in einen 250-ml-Kolben gegeben. Unter Rühren
und Stickstoffspülung wurde das Gemisch auf 170°C hochgeheizt. Das
entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (mit flüssigem
35 Stickstoff) ausgefroren.

Der Umsatz betrug nach 13 h/170°C : 98,6 %

Figur 1 zeigt das Ergebnis einer Size Exclusion Chromatography
Untersuchung der erfindungsgemäßen Verbindung. Es wird deutlich,
dass es sich hierbei um ein Gemisch aus verschiedenen Einzel-
40 verbindungen handelt.

Beispiel 9

25 g Pluriol® E 200 (MW:201,83 g/mol; 0,1239 mol) wurden mit
45 68,62 g Ethyl-2-cyan-3,3-diphenylacrylat (277 g/mol; 0,2477 mol)
und 0,047 g Kaliummethylat (500 ppm) in einen 250-ml-Kolben

18

gegeben. Unter Rühren und Stickstoffspülung wurde das Gemisch auf 160°C aufgeheizt. Das entstandene Ethanol wurde in einer Kühlfalle (mit flüssigem Stickstoff) ausgefroren.

Der Umsatz betrug nach 7 h/160°C : 94,3 %

5

Herstellung von mit Stoffmischungen (I) stabilisiertem TPU

Beispiel 10

- 10 1000 g PTHF 1000 wurden bei 45°C in einem 2-l-Rundkolben aufgeschmolzen. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 8 g Irganox® 1010 und 8 g Irganox® 1098 sowie von 125 g Butandiol. Aus Tabelle 1 gehen Menge und Art der zusätzlich dosierten UV-Absorber hervor. Nach der Erwärmung der Lösung wurde unter
- 15 Rühren in einem 2-l-Weißbleicheimer auf 80°C wurden anschließend 600 g 4,4'-MDI zugegeben und gerührt, bis die Lösung homogen war. Anschließend goss man das TPU in eine flache Schale, in der das Produkt bei 24 h bei 100°C im Heizschrank getempert wurde.

20 Tabelle 1:

	Beispiel	UV- Absorber	Menge
	10-1 (Vergleich)	-	-
	10-2	Beispiel 1	8 g
25	10-3	Beispiel 3	8 g
	10-4	Beispiel 4	8 g
	10-5	Beispiel 6	8 g
	10-6 (Vergleich)	Uvinul® 3030	8 g

30 UV Stabilisierungswirkung durch die neuen Stabilisatoren

Beispiel 11

- Die thermoplastischen Polyurethane aus Beispiel 10 wurden nach
- 35 DIN 75202 bewittert. Tabelle 2 zeigt die Entwicklung des Yellowness-Index bei Bewitterung. Im Vergleich zu der Probe 10-1 zeigen alle mit UV-Absorbieren ausgestatteten Proben eine geringere Vergilbung

40 Tabelle 2:

Versuchs-Nr.	Yellowness-Index YI				
	0 - Probe	150 h	300 h	500 h	
	10.1	14,52	32,2	49,3	60,73
45	10.2	6,62	22,57	38,8	49,9
	10.3	3,34	13,89	30,48	39,43
	10.4	6,22	20,86	31,72	44,29
	10.5	9,97	17,08	26,4	33,09

19

Synthese eines Stabilisatorkonzentrates

Beispiel 12

- 5 Ein Konzentrat basierend auf einem Polyether TPU Elastollan® 1185 A mit dem Stabilisator aus Beispiel 6 hergestellt. Dieser enthält keine freien Hydroxylgruppen. Hierzu wurden 54 g Polyether TPU bei anfänglich 200°C in einem Batch-Kneter aufgeschmolzen. Zu der Schmelze wurden innerhalb von 25 Minuten 6 g
- 10 UV-Absorber aus Beispiel 6 zudosiert. Die Viskosität der Schmelze sank daraufhin nicht so deutlich wie beim vorhergehenden Beispiel, so dass die Temperatur des Kneters nur bis auf 170°C zurückgenommen werden musste, um eine Einarbeitung zu ermöglichen.

15

Die Analyse der Molmasse des Konzentrates mittels GPC ergab eine gewichtsmittlere Molmasse von $M_w = 79000$ g/mol.

- Zum Vergleich wurde ein Konzentrat basierend auf einem Polyether
- 20 TPU Elastollan® 1185 A wurde mit einem kommerziellen UV-Absorber, Tinuvin® 1130, hergestellt. Hierzu wurden 54 g Polyether TPU bei anfänglich 200°C in einem Batch-Kneter aufgeschmolzen. Zu der Schmelze wurden innerhalb von 35 Minuten 6 g Tinuvin 1130 zudosiert. Die Viskosität der Schmelze sank daraufhin deutlich,
- 25 so dass die Temperatur des Kneters bis auf 140°C zurückgenommen werden musste, um ein einarbeiten des Tinuvin® 1130 zu ermöglichen. Die Analyse der Molmasse des Konzentrates mittels GPC ergab eine gewichtsmittlere Molmasse von $M_w = 46000$ g/mol.

- 30 Dieses Beispiel zeigt, dass die erfindungsgemäßen UV-Absorber besser zu Konzentraten verarbeitet werden können als vergleichbare kommerzielle UV-Absorber, welche zu einem deutlichen Abbau der Molmasse und damit zu einem Eigenschaftsverlust des Produktes führen.

35

Ausblühung eines kommerziellen Oligomeren UV-Absorbers

Beispiel 13

- 40 Eine 2 mm starke spritzgegossene Platte aus TPU Beispiel 10-4 unter gleichen Bedingungen getempert. Aufgrund der guten Kompatibilität des Stabilisators bildete sich selbst nach 4 Wochen noch kein Belag. Zum Vergleich wurde eine spritzgegossene 2 mm starke Platte aus TPU Vergleichsbeispiel 10-6 wurde bei 80°C in
- 45 einem Heizschrank getempert. Schon nach einem Tag blühte der eingesetzte Stabilisator in Form eines weißen Belages aus.

Flüchtigkeit

Beispiel 14

5 (4-Methoxy-Benzyliden)-malonsäuredimethylester (Sandofor® PR25) und der Stabilisator aus Beispiel 2 wurde mittels Thermo-
gravimetrie auf Flüchtigkeit hin untersucht. Der Versuch wurde mit einer Aufheizrate von 10 K/min und unter Inertgas durch-
geführt. Das Ergebnis ist in Figur 2 veranschaulicht. Figur 2
10 zeigt deutlich, dass die Flüchtigkeit des Stabilisators aus Beispiel 2 (Linie 1) deutlich niedriger ist als die Flüchtig-
keit des kommerziellen Produktes (Linie 2).

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Stoffmischung (I) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht
5 zwischen 500 und 15000 g/mol, wobei das zahlenmittlere
Molekulargewicht ungleich des gewichtsmittleren Molekular-
gewichts ist, erhältlich durch
- A) Umsetzung von UV-Absorbern (II), oder einer Mischung von
10 UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren (III) für Kunst-
stoffe, mit Diolen (IV), wobei mindestens ein Teil der
UV-Absorber (II) oder der Stabilisatoren (III) mindestens
zwei gegenüber Diolen reaktive Gruppen aufweist,
- 15 oder
- B) Umsetzung von UV-Absorbern (II), oder einer Mischung von
UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren (III) für Kunst-
20 stoffe, mit einem Polyol (V).
2. Stoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
das Umsetzungsverhältnis der Umsetzung A) oder B) so gewählt
wird, dass die Stoffmischung (I) eine aliphatische Hydroxyl-
25 zahl von kleiner 20 aufweist.
3. Stoffmischung nach Anspruch 1 oder 2, erhältlich durch
Umsetzung A) und Umsetzung B).

30

35

40

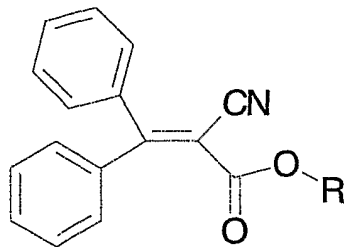
45

Zeichn.

22

4. Stoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen UV-Absorber gemäß den Formeln II.1, II.2, II.3 oder einem Gemisch davon verwendet,

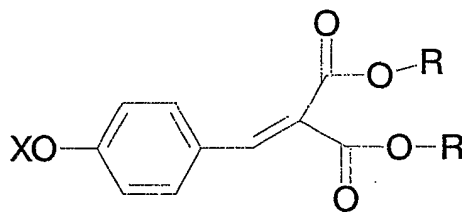
5



II.1

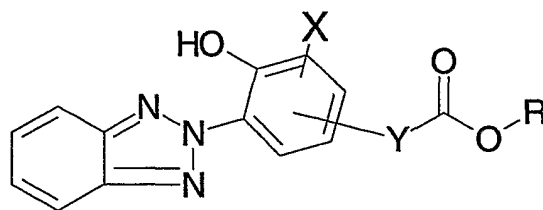
10

15



II.2

20



II.3

25

in denen X ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten C₁-C₂₀-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkylrest, gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiert mit einem C₁-C₂₀-Alkylrest oder Phenylalkylrest, oder ein gehindertes Amin bedeutet,

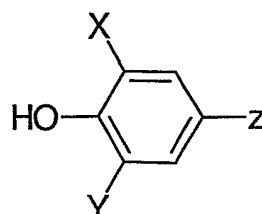
30

R ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten C₁-C₁₀-Alkylrest, bevorzugt C₁-C₂-Alkylrest, C₁-C₁₀-Alkoxyalkylrest oder C₁-C₁₀-Alkenylrest bedeutet und Y eine kovalente Bindung oder ein linearer oder verzweigter C₁-C₁₂-Alkylrest ist.

35

5. Stoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisator sterisch gehinderte Phenole der allgemeinen Formel III.1 oder III.3 verwendet,

40

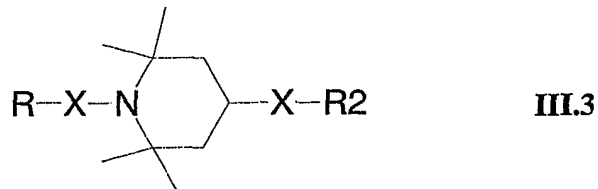


III.1

45

23

in der X und Y unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Z mindestens eine über einen C₁-C₁₂-Alkylrest mit dem Phenolrest verbundene Carboxylgruppe bedeutet, und



in der X eine kovalente Bindung, ein Stickstoffatom, ein Sauerstoffatom eine Amidgruppe oder eine Estergruppe ist und R und R₂ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei mindestens einer der Reste mindestens eine funktionelle Gruppe, wie eine Carboxygruppe, Estergruppe oder eine Amidgruppe aufweist, so dass über diese funktionelle Gruppe eine Anknüpfung an das Diol (IV) oder Polyol (V) möglich ist.

6. Verfahren zur Herstellung einer Stoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man UV-Absorber (II), oder eine Mischung von UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren (III), mit Diolen (IV), umsetzt, wobei mindestens ein Teil der UV-Absorber (II) oder der Stabilisatoren (III) mindestens zwei gegenüber Diolen (IV) reaktive Gruppen aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung einer Stoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man UV-Absorber (II), oder eine Mischung von UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren (III), mit einem Polyol (V) umsetzt.
8. Verwendung der Stoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur UV-Stabilisierung von Kunststoffen.
9. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass zur Stabilisierung eine Stoffmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 eingesetzt wird.
10. Polyurethane, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 9.

FIG.1

1/2

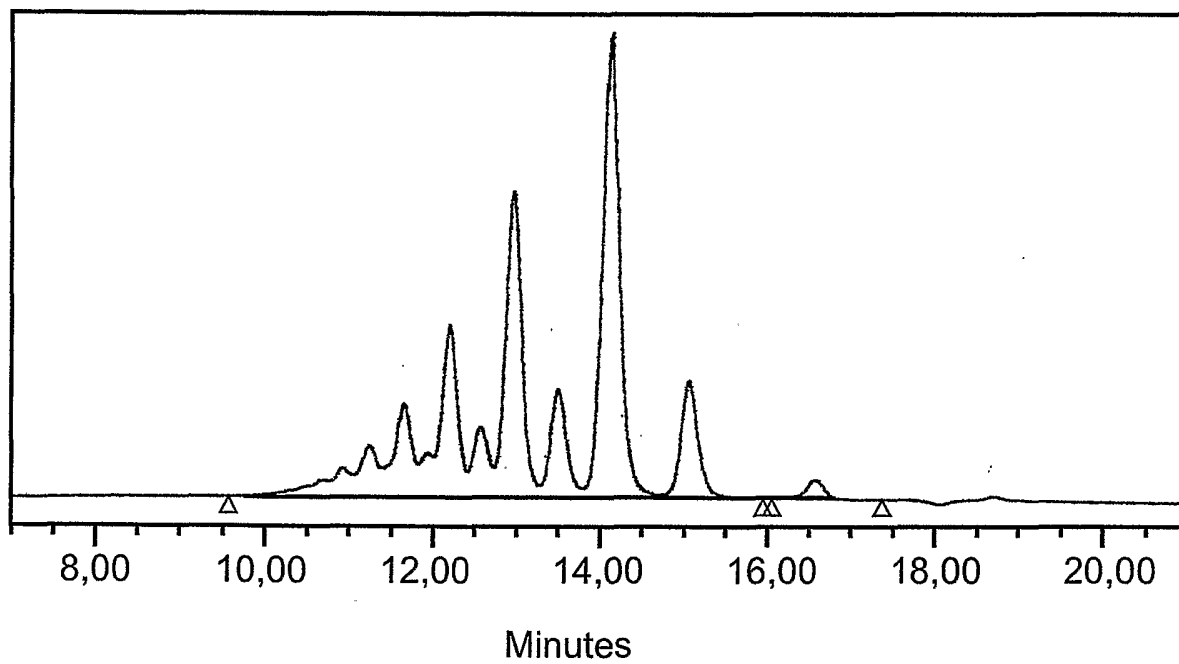
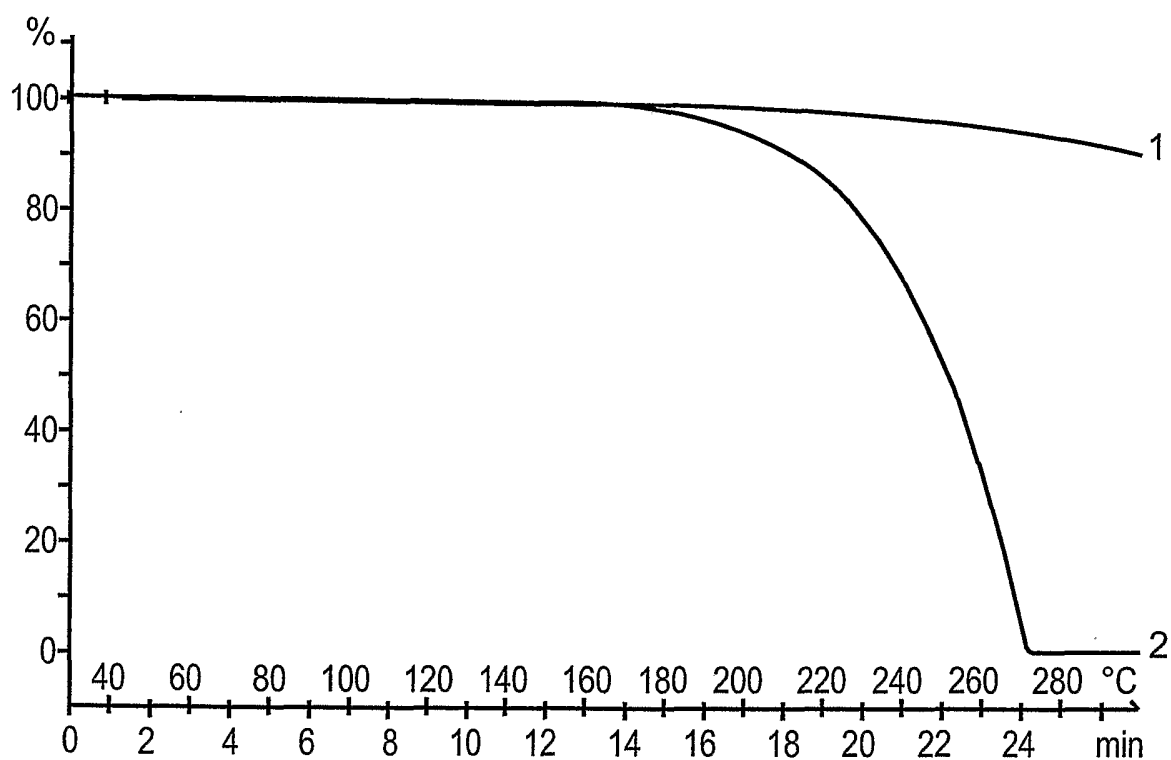


FIG.2

2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/04597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08K5/00 C08G65/332

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)
 IPC 7 C08K C08G

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 821 292 A (AUMUELLER ALEXANDER ET AL) 13 October 1998 (1998-10-13) cited in the application examples 2-4 column 7, line 1 - line 15 ---	1,2,4, 8-10
X	EP 0 057 160 A (CIBA GEIGY AG) 4 August 1982 (1982-08-04) Verbindung 31,32 page 32 ---	1,2,4,5, 8-10
X	US 4 925 888 A (AUMUELLER ALEXANDER ET AL) 15 May 1990 (1990-05-15) claim 1; table 1 page 2, line 42 - line 43 ---	1,2,4,5, 8-10
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

16 September 2002

01/10/2002

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

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/04597

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 37 25 926 A (BASF AG) 16 February 1989 (1989-02-16) table 1 -----	1,2,4,5, 8-10
X	US 4 338 247 A (ZANNUCCI JOSEPH S ET AL) 6 July 1982 (1982-07-06) claim 1 column 2, line 43 - line 50 column 2; table 2 -----	1,2,4,6, 7
A	WO 94 22945 A (UNIROYAL CHEM CO INC) 13 October 1994 (1994-10-13) example 1 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/04597

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5821292	A	13-10-1998	DE 4440288 A1	15-05-1996
			AT 192469 T	15-05-2000
			AU 3980495 A	06-06-1996
			BG 101484 A	31-10-1997
			BR 9509655 A	14-10-1997
			CA 2204916 A1	23-05-1996
			CN 1168683 A ,B	24-12-1997
			CZ 9701350 A3	15-04-1998
			DE 59508283 D1	08-06-2000
			WO 9615184 A1	23-05-1996
			EP 0791032 A1	27-08-1997
			ES 2145935 T3	16-07-2000
			FI 971992 A	09-05-1997
			HU 76987 A2	28-01-1998
			JP 10508642 T	25-08-1998
			NO 972157 A	12-05-1997
			PL 320202 A1	15-09-1997
			PT 791032 T	31-10-2000
			SK 57597 A3	03-06-1998
TW 399080 B	21-07-2000			
EP 0057160	A	04-08-1982	BR 8200336 A	23-11-1982
			CA 1197246 A1	26-11-1985
			DE 3264154 D1	25-07-1985
			EP 0057160 A1	04-08-1982
			HK 32588 A	13-05-1988
			JP 1737421 C	26-02-1993
			JP 4020913 B	07-04-1992
			JP 57142975 A	03-09-1982
			SG 78887 G	16-09-1988
			US 4853471 A	01-08-1989
			US 4973702 A	27-11-1990
US 5032498 A	16-07-1991			
US 4925888	A	15-05-1990	DE 3735577 A1	03-05-1989
			DE 3855293 D1	20-06-1996
			EP 0312927 A2	26-04-1989
			JP 1135864 A	29-05-1989
			JP 2583588 B2	19-02-1997
DE 3725926	A	16-02-1989	DE 3725926 A1	16-02-1989
US 4338247	A	06-07-1982	NONE	
WO 9422945	A	13-10-1994	AU 6521794 A	24-10-1994
			BR 9406177 A	06-02-1996
			CA 2158177 A1	13-10-1994
			CZ 9502503 A3	17-01-1996
			EP 0691998 A1	17-01-1996
			FI 954640 A	29-09-1995
			JP 8503993 T	30-04-1996
			WO 9422945 A1	13-10-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04597

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08K5/00 C08G65/332

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08K C08G

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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 821 292 A (AUMUELLER ALEXANDER ET AL) 13. Oktober 1998 (1998-10-13) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 2-4 Spalte 7, Zeile 1 - Zeile 15 ---	1, 2, 4, 8-10
X	EP 0 057 160 A (CIBA GEIGY AG) 4. August 1982 (1982-08-04) Verbindung 31,32 Seite 32 ---	1, 2, 4, 5, 8-10
X	US 4 925 888 A (AUMUELLER ALEXANDER ET AL) 15. Mai 1990 (1990-05-15) Anspruch 1; Tabelle 1 Seite 2, Zeile 42 - Zeile 43 ---	1, 2, 4, 5, 8-10
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. September 2002	01/10/2002

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 O'Sullivan, T
---	--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 37 25 926 A (BASF AG) 16. Februar 1989 (1989-02-16) Tabelle 1 ----	1,2,4,5, 8-10
X	US 4 338 247 A (ZANNUCCI JOSEPH S ET AL) 6. Juli 1982 (1982-07-06) Anspruch 1 Spalte 2, Zeile 43 - Zeile 50 Spalte 2; Tabelle 2 ----	1,2,4,6, 7
A	WO 94 22945 A (UNIROYAL CHEM CO INC) 13. Oktober 1994 (1994-10-13) Beispiel 1 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung: alle zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04597

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5821292	A	13-10-1998	DE 4440288 A1	15-05-1996
			AT 192469 T	15-05-2000
			AU 3980495 A	06-06-1996
			BG 101484 A	31-10-1997
			BR 9509655 A	14-10-1997
			CA 2204916 A1	23-05-1996
			CN 1168683 A, B	24-12-1997
			CZ 9701350 A3	15-04-1998
			DE 59508283 D1	08-06-2000
			WO 9615184 A1	23-05-1996
			EP 0791032 A1	27-08-1997
			ES 2145935 T3	16-07-2000
			FI 971992 A	09-05-1997
			HU 76987 A2	28-01-1998
			JP 10508642 T	25-08-1998
			NO 972157 A	12-05-1997
			PL 320202 A1	15-09-1997
			PT 791032 T	31-10-2000
			SK 57597 A3	03-06-1998
			TW 399080 B	21-07-2000
EP 0057160	A	04-08-1982	BR 8200336 A	23-11-1982
			CA 1197246 A1	26-11-1985
			DE 3264154 D1	25-07-1985
			EP 0057160 A1	04-08-1982
			HK 32588 A	13-05-1988
			JP 1737421 C	26-02-1993
			JP 4020913 B	07-04-1992
			JP 57142975 A	03-09-1982
			SG 78887 G	16-09-1988
			US 4853471 A	01-08-1989
			US 4973702 A	27-11-1990
US 5032498 A	16-07-1991			
US 4925888	A	15-05-1990	DE 3735577 A1	03-05-1989
			DE 3855293 D1	20-06-1996
			EP 0312927 A2	26-04-1989
			JP 1135864 A	29-05-1989
			JP 2583588 B2	19-02-1997
DE 3725926	A	16-02-1989	DE 3725926 A1	16-02-1989
US 4338247	A	06-07-1982	KEINE	
WO 9422945	A	13-10-1994	AU 6521794 A	24-10-1994
			BR 9406177 A	06-02-1996
			CA 2158177 A1	13-10-1994
			CZ 9502503 A3	17-01-1996
			EP 0691998 A1	17-01-1996
			FI 954640 A	29-09-1995
			JP 8503993 T	30-04-1996
			WO 9422945 A1	13-10-1994