

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-524434

(P2004-524434A)

(43) 公表日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 18/40

F 1

C08G 18/40

テーマコード(参考)

4 J O 3 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2002-585530 (P2002-585530)	(71) 出願人	595123069 ビーエースエフ アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 テー-67056 ルートビヒシャフェン (番地なし)
(86) (22) 出願日	平成14年4月25日 (2002.4.25)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(85) 翻訳文提出日	平成15年10月24日 (2003.10.24)	(72) 発明者	マルツ, ハウケ ドイツ、49356、ディープホルツ、ガ ゲルシュトラーセ、36
(86) 國際出願番号	PCT/EP2002/004597	(72) 発明者	プラント, ヨーハン, ディートリヒ ドイツ、49448、レムフェルデ、ツム 、ヴァルグラーベン、16
(87) 國際公開番号	W02002/088236		
(87) 國際公開日	平成14年11月7日 (2002.11.7)		
(31) 優先権主張番号	101 20 838.3		
(32) 優先日	平成13年4月27日 (2001.4.27)		
(33) 優先権主張國	ドイツ(DE)		
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, US		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プラスチックのUV安定化のための物質混合物、およびその製造方法。

(57) 【要約】

本発明は、数平均分子量が500～15000の範囲であってかつ数平均分子量と重量平均分子量とが異なっている物質混合物であって、A) UV吸収剤またはUV吸収剤とプラスチック用安定化剤との混合物（但し、上記UV吸収剤または安定化剤の少なくとも一部は、ジオールと反応可能な基を少なくとも2個有している。）とジオールとの反応、および/または、B) UV吸収剤またはUV吸収剤と熱可塑性プラスチック用安定化剤との混合物とポリオールとの反応、により製造することができる物質混合物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

数平均分子量が 500 ~ 15000 の範囲であってかつ数平均分子量と重量平均分子量とが異なっている物質混合物 (I) であって、

A) UV 吸収剤 (II) または UV 吸収剤 (II) とプラスチック用安定化剤 (III) との混合物 (但し、前記 UV 吸収剤 (II) または安定化剤 (III) の少なくとも一部は、ジオールと反応可能な基を少なくとも 2 個有している。) とジオール (IV) との反応、

または、

B) UV 吸収剤 (II) または UV 吸収剤 (II) とプラスチック用安定化剤 (III) 10 との混合物とポリオール (V) との反応、
により製造することができる物質混合物。

【請求項 2】

反応 A) または反応 B) の反応条件が、物質混合物 (I) における脂肪族 OH 基の水酸基価が 20 未満になるように選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の物質混合物。

【請求項 3】

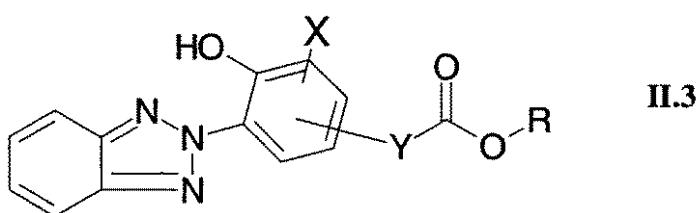
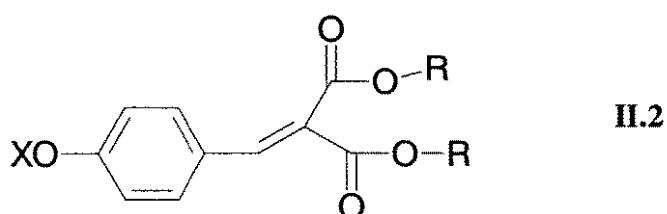
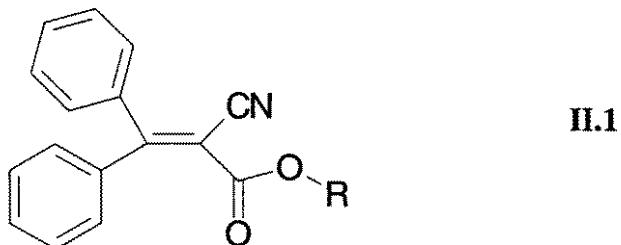
反応 A) および反応 B) によって製造することができることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の物質混合物。

【請求項 4】

式 II.1、II.2 または II.3、

20

【化 1】



30

40

{ 式中、X は、水素原子、直鎖状または分枝状の C₁ - C₂₀ - アルキル基、1 ~ 3 個の C₁ - C₂₀ - アルキル基またはフェニルアルキル基により置換されていてもよい C₅ - C₁₂ - シクロアルキル基、またはヒンダードアミンを意味し、

R は、水素原子、直鎖状または分枝状の C₁ - C₁₀ - アルキル基、好ましくは C₁ - C₂ - アルキル基、C₁ - C₁₀ - アルコキシアルキル基、または C₁ - C₁₀ - アルケニル基を意味し、

Y は、共有結合、または直鎖状または分枝状の C₁ - C₁₂ - アルキレン基を意味する。 50

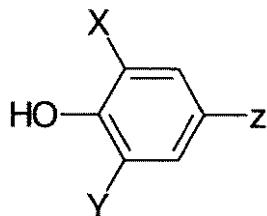
}、

で表されるUV吸収剤、またはこれらの混合物が使用されることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の物質混合物。

【請求項5】

使用される安定化剤が、式III.1、

【化2】



III.1

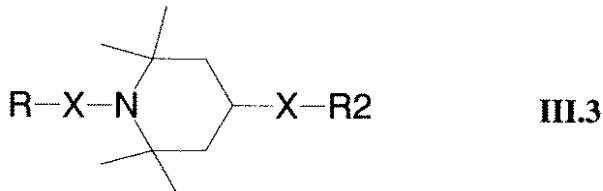
10

{式中、XおよびYは互いに関係なく、それぞれ水素、または1～12個の炭素原子を有する直鎖状、分枝状、または環状アルキル基を意味し、

Zは、C₁-C₁₂-アルキレン基を介してフェノール基と結合している少なくとも1個のカルボキシル基を意味する。}、

で表されるヒンダードフェノール、またはIII.3、

【化3】



III.3

20

{式中、Xは共有結合、窒素原子、酸素原子、アミド基、またはエステル基を意味し、RおよびR2は互いに関係なく、それぞれ水素原子、または1～12個の炭素原子を有するアルキル基を意味し、但し、少なくとも一方の基は、カルボキシル基、エステル基、またはアミド基のような官能基を、この官能基を介してのジオール(IV)またはポリオール(V)との結合が可能なように、少なくとも1個有している。}、

で表される化合物を含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の物質混合物。

【請求項6】

UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)と安定化剤(III)との混合物(但し、前記UV吸収剤(II)または安定化剤(III)の少なくとも一部は、ジオール(IV)と反応可能な基を少なくとも2個有している。)とジオール(IV)とを反応させる工程を含む、請求項1に記載の物質混合物の製造方法。

【請求項7】

UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)と安定化剤(III)との混合物をポリオール(V)と反応させることを特徴とする、請求項1に記載の物質混合物の製造方法。

【請求項8】

プラスチックのUV安定化のために請求項1～5のいずれかに記載の物質混合物を使用する方法。

【請求項9】

ポリイソシアナートをイソシアナートと反応可能な化合物と反応させてポリウレタンを製造する方法であつて、

安定化のために請求項1～5のいずれかに記載の物質混合物を使用することを含む方法。

【請求項10】

30

40

50

請求項 9 に記載の方法によって製造することができるポリウレタン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチック、特に熱可塑性ポリウレタンのUV安定化のための、数平均分子量が500～15000の範囲であってかつ数平均分子量と重量平均分子量とが異なっている、A) UV吸収剤とジオールとの反応、および/または、B) UV吸収剤とポリオールとの反応、によって製造することができる物質混合物、および、この物質混合物の製造方法、および、ポリウレタンの製造および使用のためにこの物質混合物を使用する方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリウレタン(TPU)は、機械的特性の低下と酸化分解による製品の脱色を最小限に抑えるために、一般に熱安定化剤およびUV安定化剤を使用して安定化されている。UV安定化剤の一グループとして、高エネルギーUV光を吸収してこのエネルギーを放散するUV吸収剤が挙げられる。産業上一般的に使用されるUV吸収剤の例としては、桂皮酸エステル、ジフェニルシアノアクリラート、ジアリールブタジエン、およびベンゾトリアゾールからなる群に含まれるUV吸収剤が挙げられる。

【0003】

WO 96 / 15184号パンフレットは、光吸収剤およびリビング型でない有機物質のための安定化剤としてアリールアクリル酸エステルを使用する方法を開示している。 20

【0004】

DE - A - 3424555号明細書は、熱可塑性プラスチックのUV安定化のためのマロン酸ポリエステルおよびマロン酸ポリエステルアミドの製造方法および使用方法を開示している。

【0005】

EP - A - 826725号明細書は安定化ポリウレタンを開示しており、該ポリウレタン中に存在する安定化剤は、UVフィルターと組み合わせられたジグリシジルテレフタラートまたはトリグリシジルトリメリタートを含む。

【0006】

EP - A - 698637号明細書は、場合により安定化剤としてのヒンダードアミン光安定化剤(HALS)と組み合わせることによりポリウレタンおよびポリウレアのためのUV吸収剤として使用される、5-位が置換されたベンゾトリアゾールを開示している。 30

【0007】

【特許文献1】

国際公開第96 / 15184号パンフレット

【特許文献2】

獨国特許出願公開第3424555号明細書

【特許文献3】

欧州特許出願公開第826725号明細書 40

【特許文献4】

欧州特許出願公開第698637号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

これらの現在入手可能な製品は最適化された吸収特性を有してはいるが、いまだ物理特性およびTPUとの相溶性の点でかなりの欠点を有している。例えば、多くの市販されているUV吸収剤は分子量が小さく、分子量が400未満である。その結果、時間の経過と共にUV吸収剤が安定化されるべきプラスチックから揮発する。プラスチックからUV吸収剤が失われると、UV誘発分解からの保護性能が低下する。 50

【 0 0 0 9 】

このため、オリゴマー化によってUV吸収剤の分子量を向上させる試みが頻繁に行なわれてきた。しかしながら、この試みはしばしば結晶性の難溶性UV吸収剤を与え、これらの吸収剤がTPUから移行し、表面上の明確な堆積物として視認されるようになる。その結果、製品の外観が損なわれ、かつ活性基が脱離するため吸収特性が低下する。

【 0 0 1 0 】

従って、本発明の課題は、プラスチック、好ましくは熱可塑性プラスチック、特に熱可塑性ポリウレタンに、簡単で制御可能で均一でかつ再現性のよい方法により混入することができる、プラスチックのUV安定化のための手段を提供することである。特に熱可塑性ポリウレタンにおいて、この手段は全ての温度において曇り、移行、および滲出を実質的に起こさないのが望ましい。即ち、TPUからの蒸発によるUV吸収化合物の損失が顕著に少なく、かつ熱可塑性ポリウレタン表面上の堆積物の形成が顕著に少ないのが望ましい。本発明の更なる課題は、UV安定化を達成するのに加えて、プラスチック、特に熱可塑性ポリウレタンの熱安定化を達成するような物質混合物を提供することである。この場合には、上述の2つの安定化作用を両方ともが特に有効な作用を達成できるように互いに理想的にバランスをとり、同時に極めて少量の物質を使用するように意図される。

【 課題を解決するための手段】**【 0 0 1 1 】**

発明者等は、上記課題は、数平均分子量が500～15000の範囲であってかつ数平均分子量と重量平均分子量とが異なっている好ましくは無定形または液体のUV安定化のための物質混合物、という手段によって達成されることを発見した。この混合物における各物質の分子量は不均一であり、混合物は分子量分布を有する。この種の物質混合物を熱可塑性プラスチックに組み入れると、予想を超えるUV安定化効果が得られることがわかっている。

【 0 0 1 2 】

従って、本発明は、数平均分子量が500～15000の範囲であってかつ数平均分子量と重量平均分子量とが異なっている物質混合物(I)であって、

A) UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)とプラスチック用安定化剤(III)との混合物(但し、上記UV吸収剤(II)または安定化剤(III)の少なくとも一部は、ジオールと反応可能な基を少なくとも2個有している。)とジオール(IV)との反応、

および/または、

B) UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)と熱可塑性プラスチック用安定化剤(III)との混合物とポリオール(V)との反応、

により製造することができる物質混合物を提供する。

【 0 0 1 3 】

本発明はさらに、UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)と安定化剤(III)との混合物(但し、上記UV吸収剤(II)または安定化剤(III)の少なくとも一部は、ジオールと反応可能な基を少なくとも2個有している。)とジオール(IV)とを反応させる工程を含む本発明の物質混合物の製造方法を提供し、また、UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)と安定化剤(III)との混合物をポリオール(V)と反応させることを特徴とする本発明の物質混合物の製造方法を提供する。ポリオール(V)は、 $75 \times F \sim 270 \times F$ の範囲の数平均分子量を有しているのが好ましい。ここで、Fはポリオール中の官能基数を意味する。

【 0 0 1 4 】

本発明はさらに、プラスチック、好ましくは熱可塑性プラスチック、特に好ましくは熱可塑性ポリウレタン、のUV安定化のために本発明の物質混合物を使用する方法を提供する。

【 0 0 1 5 】

本発明はまた、UV安定化のために本発明の物質混合物を使用するポリウレタン、好まし

くは熱可塑性ポリウレタンの製造方法を提供する。

【0016】

最後に、本発明は上述の方法によって製造することができるポリウレタンを提供する。

【0017】

上述の物質混合物(I)、UV吸収剤(II)、安定化剤(III)、ジオール(IV)およびポリオール(V)の語については、以下に詳細に説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明において、UV吸収剤(II)とは、一般的には紫外線を吸収することができる化合物、好ましくは無放射脱活を介して紫外線を吸収することができる化合物である。これらの化合物の例としては、ベンゾフェノン誘導体、好ましくは2位にシアノ基を有する3-フェニル置換アクリラート、ジアリールブタジエン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、サリチラート、有機ニッケル錯体、および、ウンベリフェロンのような天然に発生するUV吸収物質が挙げられる。
10

【0019】

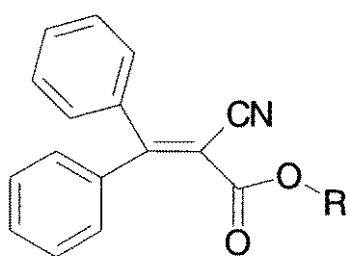
本発明におけるUV吸収剤(II)は、ジオール(IV)またはポリオール(V)と反応可能な少なくとも1個の基、例えばカルボキシル基、エステル基、チオエステル基、またはアミド基を有しており、この基を介してジオール(IV)またはポリオール(V)との共有結合が生じ得る。

【0020】

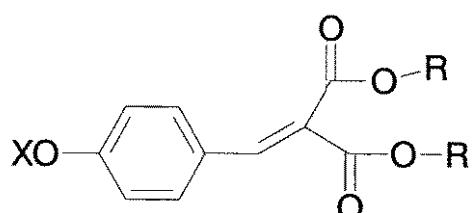
使用されるUV吸収剤(II)は、以下の式II.1～II.5で表される化合物が好ましい。

【0021】

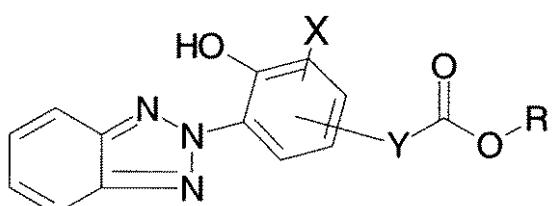
【化1】



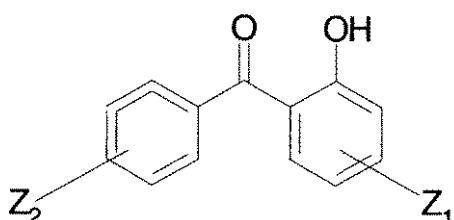
II.1



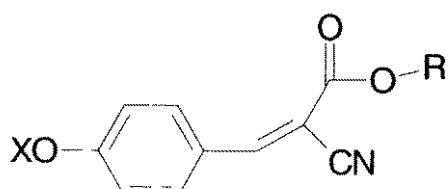
II.2



II.3



II.4



II.5

【0022】

式中、Xは、水素原子、直鎖状または分枝状のC₁ - C₂₀ - アルキル基、1~3個のC₁ - C₂₀ - アルキル基またはフェニルアルキル基により置換されていてよいC₅ - C₁₂ - シクロアルキル基、またはヒンダードアミンを意味し、

40

Rは、水素原子、直鎖状または分枝状のC₁ - C₁₀ - アルキル基、好ましくはC₁ - C₂ - アルキル基、C₁ - C₁₀ - アルコキシアルキル基、またはC₁ - C₁₀ - アルケニル基を意味し、

Yは、共有結合、または直鎖状または分枝状のC₁ - C₁₂ - アルキレン基を意味し、Z₁およびZ₂は、1~10個の炭素原子を有する直鎖状、分枝状または環状の飽和または不飽和炭化水素基を意味し、但し、これらの基の少なくとも一方は、式-COOORまたは-COONHR(Rは、上述の意味を表す。)で表される基で置換されているのが好ましい。

50

【0023】

式II.1および/またはII.3で表されるUV吸収剤(II)を使用するのが特に好ましく、式II.3で表される化合物を使用するのが極めて好ましい。使用するのが好ましい他のUV吸収剤(II)としては、U.S.5,508,025号明細書(特に5欄および6欄)に開示されているものが挙げられる。上述のUV吸収剤の混合物もまた、様々な範囲のUV光を吸収することができるため好適に使用することができる。

【0024】

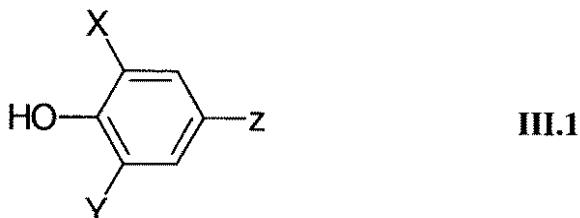
本明細書において、安定化剤(III)という語は、例えばホスファイト、チオ相乗剤、HALS化合物、消光剤、およびヒンダードフェノールのような周知の熱可塑性プラスチック用安定化剤を包含する意味を表す。本発明における安定化剤(III)は、ジオール(IV)またはポリオール(V)と反応可能な基、例えばカルボキシル基、エステル基、チオエ斯特基、またはアミド基、を少なくとも1個有しており、この基を介してジオール(IV)またはポリオール(V)との共有結合が生じ得る。
10

【0025】

使用するのが好ましい安定化剤(III)は、式II.1で表されるヒンダードフェノールである。

【0026】

【化2】



20

【0027】

式中、XおよびYは互いに関係なく、それぞれ水素、または1~12個の炭素原子を有する直鎖状、分枝状、または環状アルキル基を意味し、

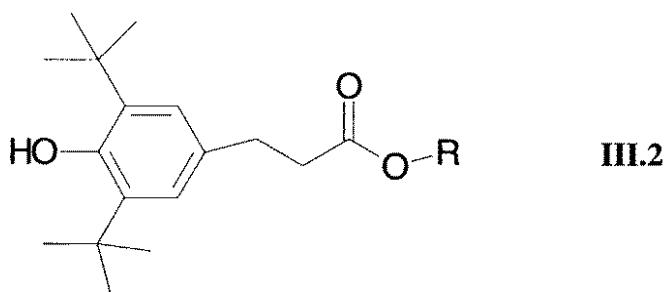
Zは、共有結合を介してまたはC₁-C₁₂-アルキレン基を介してフェノール基と結合しているカルボキシル基を意味する。
30

【0028】

安定化剤(III)として好ましく使用される化合物はまた、式II.2で表される化合物である。

【0029】

【化3】



40

【0030】

式中、Rは水素原子または1~12個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル基またはエチル基、を意味する。

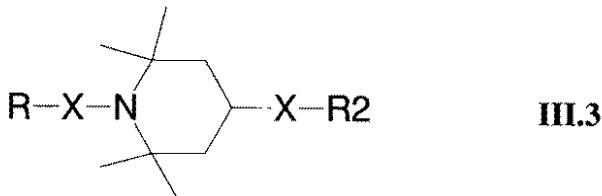
【0031】

50

使用される安定化剤(III)はまた、式III.3で表されるヒンダードアミン光安定化剤(HALS)を好ましく含むことができる。

【0032】

【化4】



10

【0033】

式中、Xは共有結合、窒素原子、酸素原子、アミド基、またはエステル基を意味し、RおよびR2は互いに関係なく、それぞれ水素原子、または1~12個の炭素原子を有するアルキル基を意味し、但し、これらの基の少なくとも一方は、カルボキシル基、エステル基、またはアミド基のような官能基を、この官能基を介してのジオール(IV)またはポリオール(V)との結合が可能なように、少なくとも1個有している。

【0034】

様々な安定化剤(III)の混合物、例えばフェノール系活性基を有する安定化剤とHALSアミンとの混合物を使用することもできる。

20

【0035】

本発明において、ジオール(IV)は2~20個、好ましくは2~12個の炭素原子を有しており、かつ、OH基、好ましくは一級OH基、NHR基(但し、Rは水素原子またはアルキル基を意味する。)、SH基、およびこれらの基が混合された基からなる群から選択された官能基を少なくとも2個有している、直鎖状または分枝状の炭化水素である。ジオール(IV)の例としては、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、およびジエチレングリコールが挙げられる。

【0036】

本発明において、使用されるポリオール(V)は周知のポリオール、例えばポリエステルオール、ポリカルボナートジオール、ポリエーテルオール、ポリチオエーテルオール、ポリエーテルエステルオール、および/またはポリエーテルポリチオエーテルオール、好ましくはポリエーテルポリオールを含むことができる。但し、これらはUV吸収剤(II)および安定化剤(III)と反応可能な基、即ち、カルボキシル基、エステル基および/またはアミド基と反応可能な基、例えばヒドロキシル基および/またはアミノ基、を少なくとも2個有している。このポリオール(V)は直鎖状構造または分枝状構造を有することができ、分子量、好ましくは数平均分子量は、 $75 \times F \sim 250 \times F$ 、より好ましくは $100 \times F \sim 200 \times F$ 、特に好ましくは $100 \times F \sim 150 \times F$ の範囲である。ここで、Fはポリオール(V)における官能基数を表す。ポリオールの分子量を決定する際は、UV吸収剤(II)または安定化剤(III)のアミド構造またはエステル構造と結合しているポリオールの酸素または窒素を考慮に入れるべきである。本明細書において、ポリオール(V)という語はある特別な分子をいうのではなく、分子量が不均一であるポリオール混合物のようなものをいう。即ち、ポリオール(V)は分子量分布を有しており、かつ数平均分子量と重量平均分子量とが異なる。本発明では数平均分子量(Mn)は重量平均分子量(Mw)より小さいのが望ましく、即ち、Mw/Mnは1より大きいのが好ましく、1.01~5.0の範囲であるのがより好ましく、1.1~1.5の範囲であるのが特に好ましく、1.1~5の範囲であるのが極めて好ましい。

30

40

【0037】

使用されるポリオール(V)は、ポリエーテルオールおよびポリエステルオールであるのが好ましく、ポリエーテルオールであるのが特に好ましい。

50

【0038】

好適なポリエーテルポリオールは、一般的には公知の方法、例えば触媒としてアルカリ金属の水酸化物またはアルカリ金属のアルコキシドを使用して2～8個、好ましくは2～6個、特に好ましくは2個の反応性水素原子を含む少なくとも1種の開始剤分子を添加して行なうアニオン重合、または、ルイス酸または多核金属シアニド化合物を触媒として使用したカチオン重合により、アルキレン基部分に2～4個の炭素原子を有する1種以上のアルキレンオキシドから得る方法によって製造される。好適なアルキレンオキシドの例としては、テトラヒドロフラン、ブチレン1，2-または2，3-オキシド、スチレンオキシド、および好適にはエチレンオキシド、プロピレン1，2-オキシド、およびテトラヒドロフランが挙げられる。これらのアルキレンオキシドは単独で使用することもでき、交互に使用することもでき、混合物として使用することもできる。使用することができる開始剤分子の例としては、水、コハク酸、アジピン酸、フタル酸およびテレフタル酸のような有機ジカルボン酸、アルカノールアミン、および多官能性アルコール、特に、エタンジオール、1，2-および1，3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトールおよびショ糖のような官能価が2以上の多官能性アルコールが挙げられる。

10

【0039】

好適なポリエステルポリオールの製造方法のひとつとして、2～12個の炭素原子を有する有機ジカルボン酸、好ましくは4～6個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸と、2～12個、好ましくは2～6個の炭素原子を有する多官能性アルコール、好ましくはジオールとから得る方法がある。

20

【0040】

UV吸収剤(II)および場合により安定化剤(III)とジオール(IV)および/またはポリオール(IV)との反応から、分子量が不均一である化合物の混合物である本発明の物質混合物(I)が得られる。

30

【0041】

本明細書において、物質混合物(I)は、異なる構造を有する以下の2種類の化合物を含む。

30

【0042】

A) 物質混合物(I)は、UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)と熱可塑性安定剤(III)の混合物(但し、上記UV吸収剤(II)または安定化剤(III)の少なくとも一部は、ジオールと反応可能な基を少なくとも2個有している。)とジオール(IV)との反応によって得ることができる化合物を含む。好適な反応基は、上述したように、一般的にはカルボキシル基、エステル基、チオエステル基、およびアミド基である。このうちエステル基が好ましい。UV吸収剤(II)および場合により安定化剤(III)とジオール(IV)との結合は、従って、周知のエステル化反応、エステル交換反応、および/またはアミド化反応を通して生ずる。

30

【0043】

上述の反応でジオールと反応可能な基を2個有している成分(II)および(III)がジオール(IV)と化学量論的に反応するならば、上述の反応により高分子量の化合物が得られる。しかしながら、物質混合物(I)における望ましい化合物は数平均分子量が1500未満、好ましくは1000未満、特に好ましくは300未満であり、従って分子量が制限されるべきである。この分子量制限を達成するための方法として、成分(II)および場合により成分(III)と成分(IV)とを非化学量論的に使用する方法、または、ジオール(IV)と反応可能な基を1個しか有していない成分(II)および場合により成分(III)を添加する方法がある。分子量を調整するために各成分を非化学量論的に選択する場合には、成分(IV)の当量に対して成分(II)または成分(III)と(III)との混合物の当量が過剰になるように選択するのが好ましい。量比の選択は、物質混合物(I)における遊離脂肪族OH基の水酸基価が最小限になるように選択す

40

50

るのが好ましい。モノオールまたはモノエステルのような慣用的な鎖調整用添加物を添加することもできる。好ましい鎖調整剤は、以下で説明する。

【0044】

B) 物質混合物(I)は、UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)と熱可塑性プラスチック用安定化剤(III)との混合物とポリオール(V)との反応によって得ることができる化合物を含む。ポリオール(V)は、数平均分子量が $75 \times F \sim 250 \times F$ であるのが好ましい。ここで、Fはポリオールにおける官能基数を意味する。この場合にも、UV吸収剤(II)または安定化剤(III)のポリオール(V)に対する結合は、例えばエステル基、アミド基、および/またはチオエステル基、好ましくはエステル基によって生じ得る。上述の反応でポリオールと反応可能な基を2個有している成分(II)および(III)がポリオール(V)とが化学量論的に反応するならば、上述の反応は高分子量の化合物を与え、または架橋化合物さえ与える。しかしながら、物質混合物(I)における望ましい化合物は数平均分子量が15000未満、好ましくは10000未満、特に好ましくは3000未満であり、従って分子量が制限されるべきである。この分子量の制限を達成するための方法として、成分(II)および場合により成分(III)と成分(V)とを非化学量論的に使用する方法、または、ポリオール(V)と反応可能な基を1個しか有していない成分(II)および場合により成分(III)を添加する方法がある。分子量を調整するために各成分を非化学量論的に選択する場合には、成分(V)の当量に対して成分(II)または成分(II)と(III)との混合物の当量が過剰になるように選択するのが好ましい。量比の選択は、物質混合物(I)における遊離脂肪族OH基の水酸基価が最小限になるように選択するのが好ましい。モノオールまたはモノエステルのような慣用的な鎖調整用添加物を添加することもできる。好ましい鎖調整剤は、以下で説明する。

【0045】

本発明の物質混合物はまた、上述のA)およびB)の記載欄に示されたような種類の化合物の混合物を含む。この種類の混合物は、出発物質からその場で製造することもできる。

【0046】

両方の反応において、物質混合物(I)を製造するための反応条件は、反応生成物が遊離の反応性OH基、即ち遊離の脂肪族OH基をほとんど有さないように、好ましくは全く有さないように選択されるのが好ましい。というのは、これらの基が熱可塑性ウレタンの加工の間にイソシアナト基またはウレタン基と反応し、ポリマーの分子量低下を引き起こし得るからである。好ましい一実施形態において、物質混合物(I)は20未満、好ましくは10未満、特に好ましくは5未満の脂肪族OH基の水酸基価(OHV)を有する。この場合の脂肪族OHVに関して、OHVを決定する際に脂肪族OH基のみを考慮し、ヒンダードフェノールにおける遊離OH基を考慮しない。好ましい一形態では、従って、ジオール(IV)またはポリオール(V)の当量よりUV吸収剤(II)および場合により安定化剤(III)の当量が過剰になる。

【0047】

物質混合物(I)を製造するために、UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)と安定化剤(III)の混合物を使用することができる。好ましい一形態では、上記混合物における安定化剤(III)に対する吸収剤(II)の質量比は、10:90~99:1の範囲であり、20:80~80:20の範囲が好ましく、40:60~80:20の範囲が特に好ましい。

【0048】

本発明の物質混合物(I)は、異なる分子量を有する化合物を含む。すなわち、本発明の物質混合物(I)は、これらの化合物により、数平均分子量(Mn)が500~15000、好ましくは600~10000、特に好ましくは600~3000の範囲であってかつ数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)とが異なるような分子量分布を有する。本発明の物質混合物において、数平均分子量(Mn)は重量平均分子量(Mw)より小さいのが好ましい。即ち、Mw/Mn > 1であるのが好ましい。Mw/Mnは1.01~

10

20

30

40

50

50の範囲であるのが好ましく、1.1～15の範囲であるのがより好ましく、1.1～5の範囲であるのが特に好ましい。

【0049】

本発明の物質混合物では、分子量を上述の範囲に保つことが重要である。というのは、この範囲内で熱可塑性プラスチックと物質混合物（I）との予想を超える好適な均一性と相溶性とを達成することができるからである。その上、上述の分子量により、高分子量低揮発成分と急速に拡散するためサンプル内で均一に分布し得る低分子量成分との間の好適な比率が確保される。

【0050】

本発明の物質混合物は結晶化せず、液体または無定形であるのが好ましい。液体の場合には、円錐体および平板の配置を使用した回転粘度計によって測定した室温（25）における粘度¹⁰は、一般的には 10^{-2} ～ 10^2 Pa·sの範囲であり、好ましくは 10^{-1} ～ 10^1 Pa·sの範囲である。

【0051】

本発明の物質混合物は、安定化のために、好ましくは紫外線に関する安定化のために、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、ASA、SAN、ポリエチレン、ポリプロピレン、EPM、EPDM、PVC、アクリルゴム、ポリエステル、ポリオキシメチレン（POM）、ポリアミド（PA）、ポリカルボナート（PC）、および圧縮または気泡ポリウレタン、例えば柔軟性、剛直性または一体型フォーム、キャストエラストマー、RIM組成物、および熱可塑性ポリウレタン、のような公知のプラスチックのいずれかにおいて使用することができる。本発明の物質混合物は、一般的な有機化合物、例えば分子量50～100000の有機化合物、例えばポリエステル、ポリエーテル、ポリエステルオールまたはポリエーテルオールを安定化するにも適している。本発明の物質混合物は、熱可塑性ポリウレタンにおいて好適に使用される。²⁰

【0052】

本発明の物質混合物のプラスチックへの混入は、製造の間にまたは加工の間に行なうことができる。本発明の物質混合物は、濃縮物として使用することもできる。

【0053】

プラスチック、特にTPU中に好ましく存在する本発明の物質混合物の量は、熱可塑性プラスチックの質量に対して0.01～10質量%、好ましくは0.1～3質量%、特に好ましくは0.2～1.5質量%である。³⁰

【0054】

本発明における安定化物（物質混合物）の他に、例えばホスファイト、チオ相乗剤、HALS化合物、UV吸収剤、消光剤、またはヒンダードフェノールのような他の周知の安定化剤をプラスチックにおいて使用することができる。EP-A-698637（6頁13行～9頁33行）には、これらの公知の安定化剤が記載されている。

【0055】

ポリウレタン、特にTPUを製造するための方法は周知である。例えば、ポリウレタン、特にTPUは、イソシアネート（a）とイソシアネートと反応可能であり分子量が500～10000である化合物（b）と、および場合により分子量が50～499である鎖伸長剤（c）とを、場合により触媒（d）および／または慣用の助剤および／または添加物（e）の存在下に反応させることにより製造することができ、この反応は本発明の安定化物の存在下に行なうことができる。成分（e）には、ポリマーまたは低分子量カルボジイミドのような加水分解安定化剤が含まれる。⁴⁰

【0056】

好ましいポリウレタンを製造するための出発物質および方法を、例として以下に示す。ポリウレタンを製造する際に一般的に使用される成分（a）、（b）、および場合により使用される成分（c）、（d）および／または（e）を、例として以下に示す。

【0057】

（a）有機イソシアネートとして、周知の脂肪族、脂環式、芳香族置換脂肪族、および／⁵⁰

または芳香族のイソシアナート、例えばトリ-、テトラ-、ペンタ-、ヘキサ-、ヘプタ-、および／またはオクタメチレンジイソシアナート、2-メチルペンタメチレン1,5-ジイソシアナート、2-エチルブチレン1,4-ジイソシアナート、ペンタメチレン1,5-ジイソシアナート、ブチレン1,4-ジイソシアナート、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアナート、IPDI)、1,4-および／または1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(HXDI)、シクロヘキサン1,4-ジイソシアナート、1-メチル-2,4-および／または-2,6-シクロヘキサンジイソシアナート、および／またはジシクロヘキシリルメタン4,4'-、2,4'-または2,2'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン4,4'-、2,4'-または2,2'-ジイソシアナート(MDI)、ナフチレン1,5-ジイソシアナート(NDI)、トルエン2,4-および／または2,6-ジイソシアナート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアナート、3,3'-ジメチルジフェニルジイソシアナート、1,2-ジフェニルエタンジイソシアナート、および／またはフェニレンジイソシアナートを使用することができる。

10

20

30

40

50

【0058】

(b)イソシアナートと反応可能な化合物(b)として、分子量が500～8000、好ましくは600～6000、特に好ましくは800～4000であり、好適には平均官能価が1.8～2.3、好ましくは1.9～2.2、特に好ましくは2である周知のイソシアナートと反応可能な化合物、例えば、ポリエステルオール、ポリエーテルオール、および／またはポリカルボナートジオール(これらは、一般的にまとめてポリオールといわれる。)を使用することができる。ポリエーテルポリオール、例えば周知の開始剤と慣用のアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、および／またはブチレンオキシドに基づくポリエーテルポリオールを使用するのが好ましく、プロピレン1,2-オキシドおよびエチレンオキシドに基づくポリエーテルオールがより好ましく、ポリオキシテトラメチレングリコールが特に好ましい。ポリエーテルオールは、加水分解に対する耐久性がポリエステルオールより高いという利点がある。

【0059】

(c)使用される鎖伸長剤(c)は、分子量が50～499の範囲であり好ましくは2官能性の脂肪族、芳香族置換脂肪族、芳香族および／または脂環式の周知の化合物を含むことができ、例えばジアミンおよび／またがアルキレン基部分に2～10個の炭素原子を有するアルカンジオール、特に1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、および／またはアルキレン基部分が3～8個の炭素原子を有しており好ましくはオリゴプロピレングリコールおよび／またはポリプロピレングリコールに対応するジ-、トリ-、テトラ-、ペンタ-、ヘキサ-、ヘプタ-、オクタ-、ノナ-および／またはデカアルキレングリコールを含むことができる。本発明ではこれらの鎖伸長剤の混合物も使用することができる。

【0060】

(d)特にジイソシアナート(a)のNCO基と構造成分(b)および(c)のヒドロキシル基との間の反応を加速するのに好適な触媒は、慣用的な公知の三級アミンであり、例えば、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシリルアミン、N-メチルモルフォリン、N,N'-ジメチルピペラジン、2-(ジメチルアミノエトキシ)エタノール、ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等、および特に有機金属化合物、例えば、チタン酸エステル、鉄(III)アセチルアセトナートのような鉄化合物、錫ジアセタート、錫ジオクトアート、錫ジラウラートのような錫化合物、または脂肪族カルボン酸のジアルキル錫塩、例えばジブチル錫ジアセタート、ジブチル錫ジラウラート等が挙げられる。触媒の使用量は、一般的には、ポリヒドロキシル化合物(b)100質量部に対して0.0001～0.1質量部の範囲である。

【0061】

(e)触媒(d)の他に、慣用的な助剤および／または添加物(e)を構造成分(a)～(c)に添加することもできる。例えば、界面活性剤、充填剤、難燃剤、造核剤、抗酸化

剤、潤滑剤、離型剤、染料、および顔料、および、場合により本発明の安定化物に加えて、例えば加水分解、光、熱または脱色に対する安定化剤、無機および／または有機充填剤、補強剤、および可塑剤を挙げることができる。好ましい一形態では、成分(e)はまた、ポリマーまたは低分子量カルボジイミドのような加水分解安定剤を含む。

【 0 0 6 2 】

上述の成分(a)、(b)および場合により使用される成分(c)、(d)および(e)の他に、一般的には 31 ~ 499 の範囲の分子量を有する鎖調整剤を使用することもできる。これらの鎖調整剤は、イソシアナートと反応可能な官能基を 1 個しか有していない化合物、例えば一官能性アルコール、一官能性アミンおよび／または 1 官能性ポリオールである。このような鎖調整剤により、特に T P U の場合に流動特性を望ましく調整することができる。鎖調整剤は、成分(b)の 100 質量部に対して一般的には 0 ~ 5 質量部、好ましくは 0.1 ~ 1 質量部の量で使用することができる。鎖調整剤は、本明細書では成分(c)の一部として扱われる。10

【 0 0 6 3 】

上述の助剤および添加物の詳細については、上記技術文献に記載されている。

【 0 0 6 4 】

熱可塑性ポリウレタンの硬度を調整するために、構造成分(b)および(c)のモル比を比較的広範に変化させることができる。好適であることが判明しているモル比は、鎖伸長剤(c)として使用されるべき成分の総量に対する成分(b)の割合が 10 : 1 ~ 1 : 10 、特に 1 : 1 ~ 1 : 4 の範囲であり、成分(c)の含有量が増加するに連れて T P U の硬度が向上する。20

【 0 0 6 5 】

T P U の製造において、鎖伸長剤(c)を含むのが好ましい。

【 0 0 6 6 】

反応には一般的なインデックス、好ましくは 60 ~ 120 の範囲のインデックス、特に好ましくは 80 ~ 110 の範囲のインデックスを使用することができる。この場合の“インデックス”とは、成分(b)および(c)におけるイソシアナートと反応可能な基、即ち活性水素の数に対する成分(a)において反応に使用されるイソシアナト基の総数の比を意味する。インデックスが 100 の場合には、成分(b)および(c)は成分(a)における各イソシアナト基に対して 1 個の活性水素原子を有し、従って、イソシアナートと反応可能な官能基を 1 個有する。インデックスが 100 を超える場合には、存在する OH 基よりイソシアナト基の方が多い。30

【 0 0 6 7 】

T P U は、例えば反応性押出し機を使用してまたはベルト工程を使用してワンショット法またはプレポリマー法により連続的に製造することができ、または公知のプレポリマー法により回分法により製造することができる。これらの方法において、反応に関与する成分(a)、(b)および場合により成分(c)、(d)および／または(e)を、連続してまたは同時に互いに混合することができ、混合後直ぐに反応が開始する。

【 0 0 6 8 】

押出し機を使用する方法では、構造成分(a)、(b)および場合により成分(c)、(d)および／または(e)を個別にまたは混合物として押出し機中に導入し、例えば 100 ~ 280 の範囲、好ましくは 140 ~ 250 の範囲で反応させ、得られた T P U を押出し、冷却し、造粒する。40

【 0 0 6 9 】

例えば射出成形または押出し成形のような慣用法を、本発明で得られた T P U を粒または粉末から所望のフィルム、成形体、ローラー、ファイバー、自動車内のカバー、チューブ、ケーブルプラグ、折り畳み式ベローズ、牽引ケーブル、ケーブルの外装、ガスケット、ドライブベルトまたは細長製品に加工するために使用することができる。

【 0 0 7 0 】

本発明の方法によって製造することができる熱可塑性ポリウレタン、そして好ましくはフ50

イルム、成形体、靴底、ローラー、ファイバー、自動車内のカバー、ワイパー・ブレード、チューブ、ケーブル・プラグ、折り畳み式ベローズ、牽引ケーブル、ケーブルの外装、ガスケット、ドライブベルトまたは細長製品は、上述の利点を有している。

【0071】

以下、実施例により本発明の利点を説明する。

【0072】

物質混合物(Ⅰ)の製造：

例1

50 g の PTHF 250 (分子量：228.51；0.2188 mol) を、54.76 g のジメチル4-メトキシベンジリデンマロナート(登録商標 Sanduvor PR 2 10 5) (分子量：250.25；0.2188 mol) および 50 ppm のジメチル錫ジラウラート(ジオクチルアジパートに 20% の濃度に溶解させた液から採取)と共に、容量 250 ml のフラスコに導入した。フラスコを窒素で置換し、次いで攪拌しながら 170 に加熱した。液を通して窒素をバージし続けた。生成したメタノールを冷却用(液体窒素)トラップで凍らせて除去した。転化率は GPC により測定した。170 で 13 時間反応させたところ、転化率は 98.6% であった。

【0073】

例2

50 g の PTHF 250 (分子量：228.51；0.2188 mol) を、54.76 g のジメチル4-メトキシベンジリデンマロナート(分子量：250.25；0.218 20 8 mol)、1 g のメチル3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート(分子量：292；3.4 mmol)、および 50 ppm のジメチル錫ジラウラート(ジオクチルアジパートに 20% の濃度に溶解させた液から採取)と共に、容量 250 ml のフラスコに導入した。フラスコを窒素で置換し、次いで攪拌しながら 170 に加熱した。液を通して窒素をバージし続けた。生成したメタノールを冷却用(液体窒素)トラップで凍らせて除去した(14.0 g)。170 で 13 時間反応させたところ、転化率は 97.9% であった。

【0074】

例3

50 g の PTHF 250 (分子量：228.51；0.2188 mol) を、63.98 g のメチル3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート(0.2188 mol)、および 50 ppm のジメチル錫ジラウラート(ジオクチルアジパートに 20% の濃度に溶解させた液から採取)と共に、容量 250 ml のフラスコに導入した。混合物を窒素を連続的に流しながら 170 で 6 時間加熱した。第2工程として、27.38 g のジメチル4-メトキシベンジリデンマロナート(分子量：250.25；0.11 mol)を反応液に添加し、窒素を流しながら 170 で 13 時間攪拌し続けた。生成したメタノールを冷却用(液体窒素)トラップで凍らせて除去した。170 で 16 時間反応させたところ、GPC によって測定した転化率は 98.4% であった。

【0075】

例4

30 g の PTHF 250 (分子量：228.51；0.1313 mol) を、71.28 g のエチル2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリラート(登録商標 Uvinal 30 35) (分子量：277；0.2573 mol)、1 g のメチル3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート(分子量：292；3.4 mmol)、および 50 ppm のジメチル錫ジラウラート(ジオクチルアジパートに 20% の濃度に溶解させた液から採取)と共に、容量 250 ml のフラスコに導入した。フラスコを窒素で置換し、次いで連続的に窒素を流して攪拌しながら 170 に加熱した。生成したメタノールおよびエタノールを冷却用(液体窒素)トラップで凍らせて除去した。170 で 12 時間反応させたところ、転化率は 97.8% であった。

【0076】

10

20

30

40

50

例 5

50 g の P T H F 2 5 0 (分子量 : 226.85 ; 0.2204 mol) を、52.4 g のジメチル4-メトキシベンジリデンマロナート (分子量 : 250.25 g ; 0.20939 mol) 、6.11 g のエチル2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリラート (分子量 : 277 ; 0.022057 mol) 、および 50 ppm のジメチル錫ジラウラート (ジオクチルアジパートに 20 % の濃度に溶解させた液から採取) と共に、容量 250 ml のフラスコに導入した。フラスコを窒素で置換し、次いで窒素を流して搅拌しながら 170 に加熱した。液を通して窒素をバージし続けた。生成したメタノールおよびエタノールを冷却用 (液体窒素) トランプで凍らせて除去した。170 で 13 時間反応させたところ、転化率は 98.7 % であった。

10

【0077】

例 6

40 g のエチル3-(3-(2H-ベンゾトリアゾル-2-イル)-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオナート (108.8 mmol) を、11.2 g のポリエチレングリコール (54.4 mmol) 、および 100 ppm のジメチル錫ジラウラート (ジオクチルアジパートに 20 % の濃度に溶解させた液から採取) と共に、容量 100 ml のフラスコに導入した。次いで窒素を連続的に流しながら 140 で 7 時間反応させた。生成したエタノールを冷却用 (液体窒素) トランプで凍らせて除去した。7 時間後の転化率は 94 % であった。

20

【0078】

例 7

50 g の登録商標 Pluriol E 200 (分子量 : 201.83, 0.2477 mol) を、61.99 g のジメチル4-メトキシベンジリデンマロナート (分子量 : 250.25 ; 0.2477 mol) と共に、容量 250 ml のフラスコに導入した。次いで窒素を流して搅拌しながら混合物を 160 に加熱した。反応の間に生成したメタノールを冷却用 (液体窒素) トランプで凍らせて除去した。160 で 6 時間反応させたところ、転化率は 99.2 % であった。

【0079】

例 8

11.81 g の 1,6-ヘキサンジオール (分子量 : 118.18 ; 0.0999 mol) を 25 g の登録商標 Sanduvor PR 25 (分子量 : 205.25 ; 0.0999 mol) 、および 50 ppm のジメチル錫ジラウラートと共に、容量 250 ml のフラスコに導入した。次いで窒素を流して搅拌しながら混合物を 170 に加熱した。生成したメタノールを冷却用 (液体窒素) トランプで凍らせて除去した。170 で 13 時間反応させたところ、転化率は 98.6 % であった。

30

【0080】

図1は、本発明の物質混合物に関するサイズ排除クロマトグラフィーの測定結果を示している。多様な個々の化合物の混合物であることがわかる。

【0081】

例 9

25 g の登録商標 Pluriol E 200 (分子量 : 201.83, 0.1239 mol) を、68.62 g のエチル2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリラート (分子量 : 277 ; 0.2477 mol) 、および 0.047 g のカリウムメトキシド (500 ppm) と共に、容量 250 ml のフラスコに導入した。次いで窒素を流して搅拌しながら混合物を 160 に加熱した。生成したエタノールを冷却用 (液体窒素) トランプで凍らせて除去した。160 で 7 時間反応させたところ、転化率は 94.3 % であった。

40

【0082】

物質混合物(I)で安定化されたTPUの製造

例 10

1000 g の P T H F 1000 を、容量 2 l の丸底フラスコ中で、45 で溶融した。

50

次いで 8 g の登録商標 Ir gano x 1010 および 8 g の登録商標 Ir gano x 1098、および 125 g のブタンジオールを攪拌しながら添加した。表 1 に、導入された UV 安定化剤およびその導入量を示す。得られた溶融液を容量 2 l のブリキ製バケット中で攪拌しながら 80 ℃ に加熱し、次いで 600 g の 4,4'-MDI を添加し、溶融液が均一化するまで攪拌した。次いで TPU を平坦なトレイ中に注いだ。トレイ中の生成物は、100 ℃ で 24 時間加熱棚においてアニールされた。

【0083】

【表 1】

表 1 :

例	UV 安定化剤	量
10-1 (比較例)	—	—
10-2	例 1	8 g
10-3	例 3	8 g
10-4	例 4	8 g
10-5	例 6	8 g
10-6 (比較例)	登録商標 Uvinul 3030	8 g

10

20

【0084】

本発明の安定化物の UV 安定化作用

【0085】

例 1 1

例 10 の TPU を DIN 75202 に従っての耐候試験した。表 2 に、耐候試験における黄色度指数の増加を示す。試験片 10-1 に比較して UV 安定化物を含有する試験片は、黄色化の程度が低い。

30

40

【0086】

【表 2】

表 2

実験番号	黄色度指数 YI			
	0-試験片	150 時間	300 時間	500 時間
10.1	14.52	32.2	49.3	60.73
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

50

【0087】

UV安定化物の濃縮物の製造

【0088】

例12

登録商標 Elastollan 1185 A ポリエーテル TPUに基づく濃縮物を、例6の安定化物を使用して製造した。この濃縮物は、遊離ヒドロキシル基を含まない。この目的のため、54gのポリエーテル TPUを回分式の混練器中で出発温度200で溶融した。6gの例6のUV安定化物を、25分間で溶融物に添加した。溶融物の粘度は以下に示す例のように大きく低下せず、そのため混練機の温度は、例6のUV安定化物を混入可能にするために170にしか低下することができなかった。

【0089】

得られた濃縮物の分子量のGPC分析の結果、重量平均分子量Mwは79000であった。
。

【0090】

比較のために、登録商標 Elastollan 1185 A ポリエーテル TPUに基づく濃縮物を、市販のUV吸収剤である登録商標 Tinuvin 1130を使用して調整した。この目的のため、54gのポリエーテル TPUを回分式の混練器中で出発温度200で溶融した。6gのTinuvin 1130を、35分間で溶融物に添加した。溶融物の粘度は大幅に低下し、そのため混練機の温度は、Tinuvin 1130の混入を可能にするために140に低下させなければならなかつた。得られた濃縮物の分子量のGPC分析の結果、重量平均分子量Mwは46000であった。

【0091】

この例により、分子量の顕著な低下と製品特性の低下に導く比較例の市販のUV吸収剤より本発明のUV安定化剤を使用すると、濃縮物を得るための加工性が改善されることがわかる。

【0092】

滲出に関する市販のオリゴマー状UV吸収剤との比較

【0093】

例13

例10-4のTPUから製造した厚さ2mm射出成形板を、加熱棚において80でアニールした。安定化物の良好な相溶性のために、4週間後においてもなお、堆積物は認められなかつた。比較のために、比較例10-6のTPUから製造した厚さ2mmの射出成形版を同様の条件でアニールした。たつた1日後に、使用した安定化剤が白色の堆積物の形態で滲出した。

【0094】

揮発性

【0095】

例14

ジメチル4-メトキシベンジリデンマロナート（登録商標 Sanduvor PR25）および例2の安定化物について、熱重量分析により揮発性を調査した。実験は、不活性ガス下で10K/minの加熱速度で行った。結果を図2に示す。図2より、例2の安定化物の揮発性（ライン1）が市販製品の揮発性（ライン2）より顕著に小さいことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】図1は、本発明の物質混合物に関するサイズ排除クロマトグラフィーの測定結果を示す図である。

【図2】図2は、ジメチル4-メトキシベンジリデンマロナート（登録商標 Sanduvor PR25）および本発明の例2の安定化物についての熱重量分析の結果を示す図である。

10

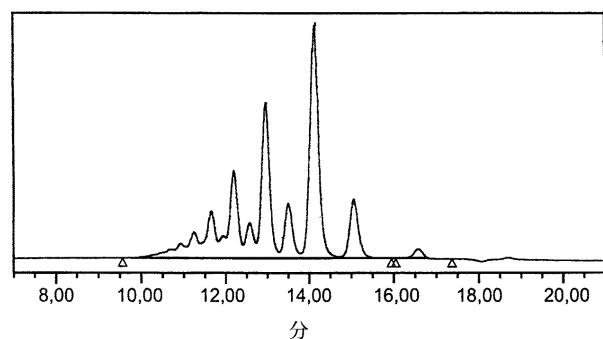
20

30

40

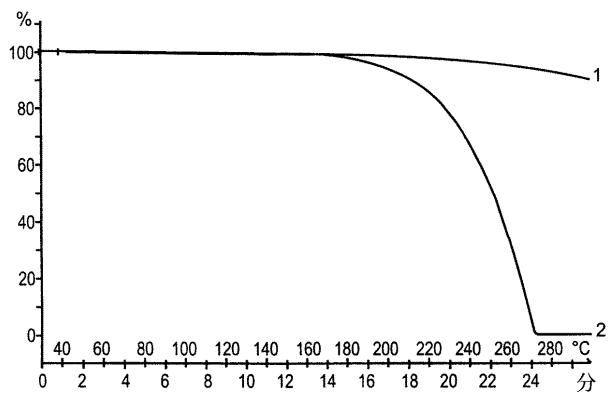
【図1】

FIG.1 1/2



【図2】

FIG.2 2/2



【国際公開パンフレット】

(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 Patentklassifikation*: C08K 5/00,
C08G 65/332

16, 49448 Lennsfürde (DE); FLUG, Thomas [DE/DE]; Pasterenckamp 2, 49419 Wagenfeld (DE). HACKL, Christa [AU/DE]; An der Buddemühle 8, 49152 Bad Iseren (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04597

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 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, IT, FR, GB, GR, IE, PT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchebericht
- 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).

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.

(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



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

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

A1
WO 02/088236

(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 dienes, whereby at least one section of the UV-absorbers or the stabilisers comprise at least two groups which react against dienes, 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-Absorbern, oder einer Mischung von UV-Absorbern und Stabilisatoren für Kunststoffe, mit Diolen, wobei mindestens ein Teil der UV-Absorber oder der Stabilisatoren mindestens zwei gegenüber Diolen reaktive Gruppen aufweist, und/oder B) Umsetzung von UV-Absorbern, oder einer Mischung von UV-Absorbern und Stabilisatoren für thermoplastische Kunststoffe, mit einem Polyol.

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

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 Polycyl, sowie die Herstellung der Stoffmischung und deren Verwendung zur Herstellung 15 und Verwendung von Polyurethenen.

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, Diarylbutadiene 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.

40 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.

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

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

2

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 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 TPU ausmigrieren und an der Oberfläche durch einen deutlichen Belag sichtbar werden, was das optische Erscheinungsbild des Produktes beeinträchtigt und zu einem Verlust der Absorbereignisse 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 Molekulargewichtsverteilung vor. Es hat sich gezeigt, dass derartige Stoffmischungen unerwartet vorteilhaft in thermoplastische Kunststoffe 40 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

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

3

- 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 20 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 25 Stoffmischung zur UV-Stabilisierung von Kunststoffen, bevorzugt von thermoplastischen Kunststoffen, besonders bevorzugt von thermoplastischen Polyurethanen.

Ebenfalls ist Gegenstand dieser Erfindung ein Verfahren zur 30 Herstellung von Polyurethanen, bevorzugt thermoplastischen Polyurethanen, wobei zur UV-Stabilisierung die erfindungsgemäße Stoffmischung verwendet wird.

Schließlich sind Gegenstand der Erfindung Polyurethane, die 35 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 Ultraviolettsstrahlung, bevorzugt durch strahlungslose Desaktivierung, verstanden. Beispiele hierfür sind Derivate des Benzophenons, in 3-Stellung phenyl-substituierte 45 Acrylate, bevorzugt mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Derivate der Diarylbutiladiene, Derivate des Benzotriazols, Salicylate,

WO 02/088236

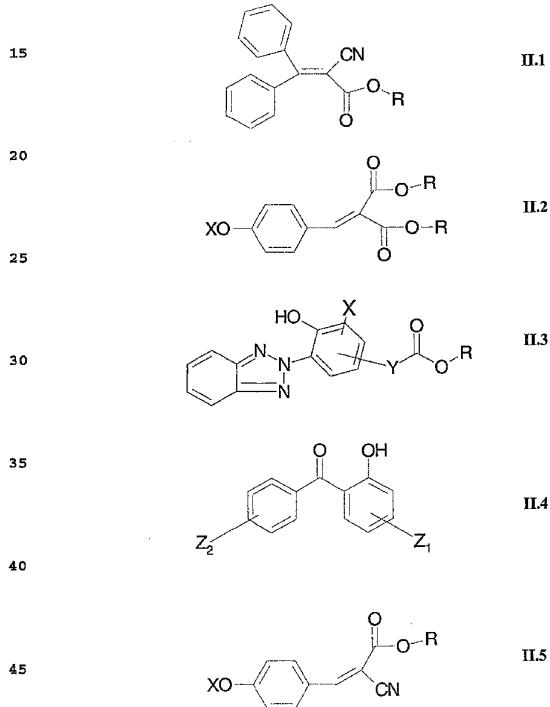
PCT/EP02/04597

4

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

Die UV-Absorber (II) der vorliegenden Erfindung weisen mindestens 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,



WO 02/088236

PCT/EP02/04597

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-Alkylenrest 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.

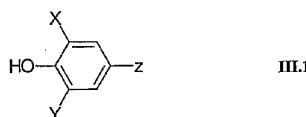
15

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



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

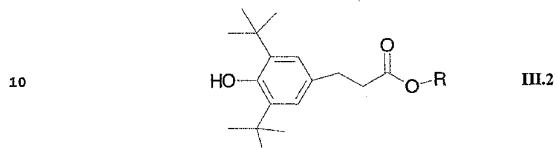
WO 02/088236

PCT/EP02/04597

6

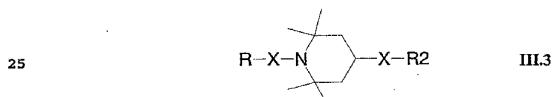
Z eine Carboxylgruppe bedeutet, die über eine kovalente Bindung oder einen C₁-C₁₂-Alkylrest mit dem Phenylrest verbunden ist.

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 Carboxygruppe, 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 Diole (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 Diole (IV)

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

7

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

Als Polyol (V) können im Rahmen dieser Erfindung allgemein übliche Polyole, beispielsweise Polyesterole, Polycarbonatole, 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 $75xF$ g/mol bis $250xF$ g/mol, mehr bevorzugt $100xF$ 15 g/mol bis $200xF$ g/mol, insbesondere $100xF$ g/mol bis $150xF$ 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:

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

8

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 erfundungsgemäße 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 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 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 Diol (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 erreicht werden durch eine Unstöchiometrie der Komponenten (II) und gegebenenfalls (III) und (IV) oder durch Zusatz von
 45

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 Polyoole (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.

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

10

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-Absorbern (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 (Mn) 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 (Mn) ungleich des gewichtsmittleren Molekulargewichts (Mw) ist. Es ist bevorzugt, dass in der erfindungsgemäßen Stoffmischung das zahlenmittlere Molekulargewicht kleiner als das gewichtsmittlere Molekulargewicht 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 40 $M_w/M_n 1,1$ 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-

WO 02/088236

11

PCT/EP02/04597

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 $h = 10^{-2}\text{--}10^2$ Pas auf, bevorzugt von $h = 10^{-1}\text{--}10^1$ 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, Polyoxymethylein (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 erfahrungsgemäßen Inhibitoren 10 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, 25 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 b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdirole, 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

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 Hydrolyse-

5

stabilität als Polyesterole besitzen.

10

c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cyclo-aliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkanediol mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Butan-diol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa-, Non- und/oder Dekaaalkylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polycarbonylglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können.

15

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, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titanäsureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilauroat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinn-dilauroat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.

20

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, Flamschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, gegebenenfalls zusätzlich zu den erfundungsgemäßen Inhibitoren weitere Stabilisatoren, z.B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher. In einer bevorzugten Ausführungsform fallen unter die Komponente (e) auch Hydrolyse-

25

30

35

40

45

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

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 Mole-
kulargewicht von 31 bis 499, eingesetzt werden. Solche Ketten-
regler sind Verbindungen, die lediglich eine gegenüber Iso-
cyanaten reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, wie z. B. mono-
10 funktionelle Alkohole, monofunktionelle Amine und/oder mono-
funktionelle Polyole. Durch solche Kettenregler kann ein Fließ-
verhalten, insbesondere bei TPU's, 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 Zusatz-
stoffe 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 Iso-
cyanatgruppen der Komponente (a) zu den gegenüber Isocyanaten
reaktiven Gruppen, d.h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponen-
ten (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,

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

15

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 Dämpfungs-elementen 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, Wischer-blätter, 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)-malonsäurediemethylester (Sanduvor® PR25) (250,25 g/mol; 0,2188 mol) sowie 50 ppm Dimethylzinndilaurat (aus 20%iger Lösung in Diocetyladiquat) in einem 250-ml-Kolben gegeben. Man spülte den Kolben mit Stickstoff und erhitzte dann unter 40 Röhren auf 170°C. Durch die Lösung wurde weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfaßle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Der Umsatz wurde mittel GPC bestimmt. Er betrug nach 13 h/170°C : 98,6 %

45

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

16

Beispiel 2

50 g PTHF 250 (MW:228,51 g/mol; 0,2188 mol) wurden mit 54,76 g (4-Methoxy-Benzyliden)-malonsäurediemethylester (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 erhitzte dann unter Röhren auf 170°C. Durch die Lösung wurde weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde einer Kühlfaile (flüssiger Stickstoff) ausgefroren (14,0 g). Der Umsatz betrug nach 13 h/170°C : 97,9 %

Beispiel 3

15 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)-propionsäure-methylester sowie 50 ppm Dimethyl-zinndilaurat (aus 20%iger Lösung in DOA) in einem 250-ml-Kolben gegeben und anschließend 20 6 h bei 170°C unter ständigem Stickstoffstrom umgesetzt. Im 2. Schritt wurden 27,38 g (4-Methoxy-Benzyliden)-malonsäure-dimethylester (250,25 g/mol; 0,11 mol) zur Reaktionslösung gegeben und 13 h bei 170° unter Stickstoffspülung gerührt. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfaile (flüssiger Stickstoff) ausgefroren.
Die Umsatz betrug 16 h/170°C : 98,4 % (Bestimmung mittels GPC)

Beispiel 4

30 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 35 gegeben. Man spülte den Kolben mit Stickstoff und erhitzte dann unter Röhren und unter permanenter Stickstoffspülung auf 170°C. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfaile (flüssiger Stickstoff) ausgefroren.
Die Umsatz betrug nach 12 h/170°C : 97,8 %

40 Beispiel 5

50 g PTHF 250 (MW:226,85 g/mol; 0,2204 mol) wurden mit 52,4 g (4-Methoxy-Benzyliden)-malonsäurediemethylester (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

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

17

den Kolben mit Stickstoff und erhitzte dann unter Rühren und Stickstoffspülung auf 170°C. Durch die Lösung wurde weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfaile (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 Dimethylzinnindilaurat (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 Kühlfaile (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 Röhren und Stickstoffspülung wurde das Gemisch auf 160°C
aufgeheizt. Das während der Reaktion entstandene Methanol wurde
25 in einer Kühlfaile 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
Dimethylzinnindilaurat in einen 250-ml-Kolben gegeben. Unter Röhren
und Stickstoffspülung wurde das Gemisch auf 170°C hochgeheizt. Das
entstandene Methanol wurde in einer Kühlfaile (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 erfundungsgemäßen 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 Kaliummethylethylat (500 ppm) in einen 250-ml-Kolben

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

18

gegeben. Unter Röhren 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 Röhren 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 Röhren 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
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-Absorbern 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
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

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

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 25 zudosiert. Die Viskosität der Schmelze sank daraufhin deutlich, 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.

WO 02/088236

20

PCT/EP02/04597

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 durchgeführt. 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 Flüchtigkeit des kommerziellen Produktes (Linie 2).

15

20

25

30

35

40

45

WO 02/088236

21

PCT/EP02/04597

Patentansprüche

1. Stoffmischung (I) 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 (III) für Kunststoffe, mit Diolen (IV), wobei mindestens ein Teil der UV-Absorber (II) oder der Stabilisatoren (III) mindestens zwei gegenüber Diolen reaktive Gruppen aufweist,
- 10 15 oder
 - B) Umsetzung von UV-Absorbern (II), oder einer Mischung von UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren (III) für Kunststoffe, mit einem Polyol (V).
- 20 25 30 2. Stoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Umsetzungsverhältnis der Umsetzung A) oder B) so gewählt wird, dass die Stoffmischung (I) eine aliphatische Hydroxylzahl von kleiner 20 aufweist.
3. Stoffmischung nach Anspruch 1 oder 2, erhältlich durch Umsetzung A) und Umsetzung B).

30

35

40

45

Zeichn.

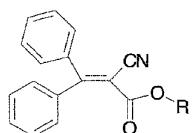
WO 02/088236

PCT/EP02/04597

22

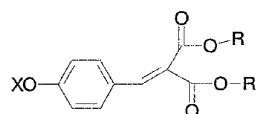
4. Stoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen UV-Absorber gemäß den Formeln II.1, II.2, II.3 oder einem Gemisch davon verwendet,

5



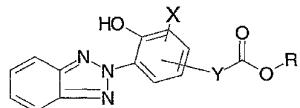
II.1

10



II.2

15



II.3

20

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 Amine bedeutet,

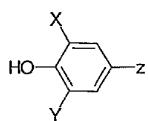
30

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-Alkylenrest 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

WO 02/088236

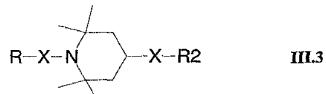
PCT/EP02/04597

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-Alkylenrest mit dem Phenolrest verbundene Carboxylgruppe bedeutet, und

5

10



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.

15

20 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.

30 8. Verwendung der Stoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur UV-Stabilisierung von Kunststoffen.

35 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.

40 10. Polyurethane, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 9.

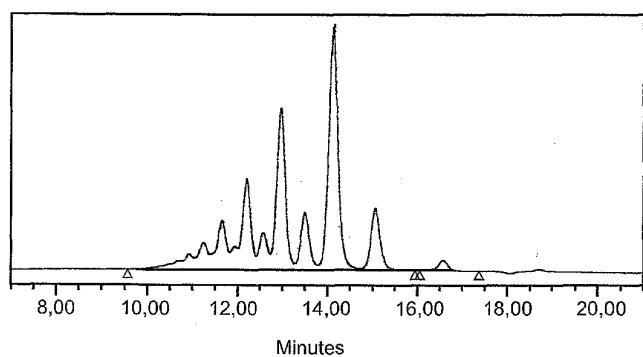
45

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

FIG.1

1/2

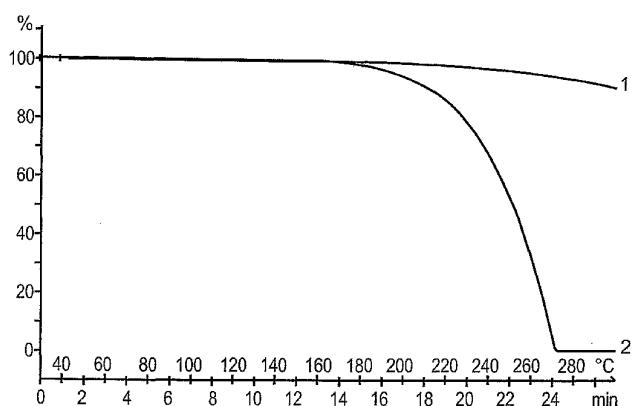


WO 02/088236

PCT/EP02/04597

FIG.2

2/2



【手続補正書】

【提出日】平成15年7月7日(2003.7.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

数平均分子量が500～15000の範囲であってかつ数平均分子量と重量平均分子量とが異なっている物質混合物(I)であって、

A)UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)とプラスチック用安定化剤(III)との混合物(但し、前記UV吸収剤(II)または安定化剤(III)の少なくとも一部は、ジオールと反応可能な基を少なくとも2個有している。)とジオール(IV)との反応、

または、

B)UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)とプラスチック用安定化剤(III)との混合物とポリオール(V)との反応、

(但し、反応A)または反応B)の反応条件は、物質混合物(I)における脂肪族OH基の水酸基価が20未満になるように選択される。)、

により製造することができる特徴とする物質混合物。

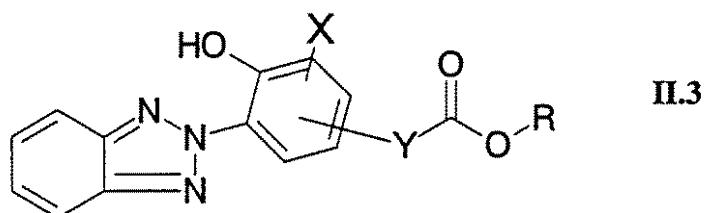
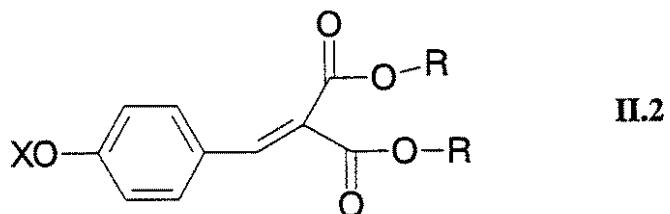
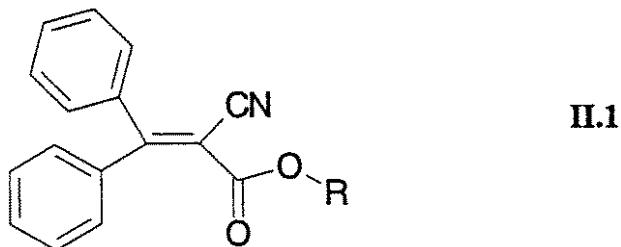
【請求項2】

反応A)および反応B)によって製造することができる特徴とする、請求項1に記載の物質混合物。

【請求項3】

式II.1、II.2またはII.3、

【化1】



{式中、Xは、水素原子、直鎖状または分枝状のC₁ - C₂₀ - アルキル基、1~3個のC₁ - C₂₀ - アルキル基またはフェニルアルキル基により置換されていてもよいC₅ - C₁₂ - シクロアルキル基、またはヒンダードアミンを意味し、

Rは、水素原子、直鎖状または分枝状のC₁ - C₁₀ - アルキル基、C₁ - C₁₀ - アルコキシアルキル基、またはC₁ - C₁₀ - アルケニル基を意味し、

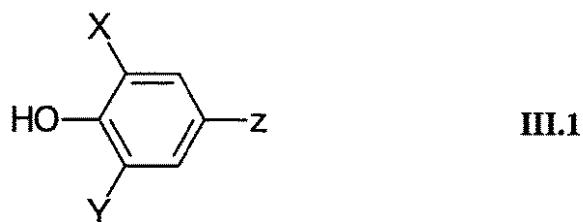
Yは、共有結合、または直鎖状または分枝状のC₁ - C₁₂ - アルキレン基を意味する。}、

で表されるUV吸収剤(II)、またはこれらの混合物が使用されることを特徴とする、請求項1または2に記載の物質混合物。

【請求項4】

使用される安定化剤(III)が、式III.1、

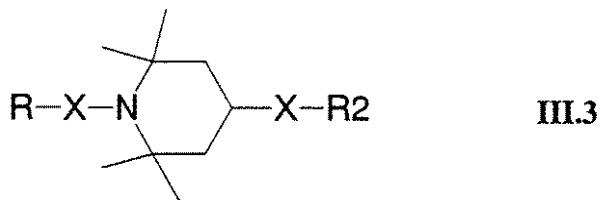
【化2】



{式中、XおよびYは互いに関係なく、それぞれ水素、または1~12個の炭素原子を有する直鎖状、分枝状、または環状アルキル基を意味し、

Zは、C₁ - C₁₂ - アルキレン基を介してフェノール基と結合している少なくとも1個のカルボキシリル基を意味する。}、

で表されるヒンダードフェノール、またはⅠⅠⅠ.3、
【化3】



{式中、Xは共有結合、窒素原子、酸素原子、アミド基、またはエステル基を意味し、RおよびR2は互いに関係なく、それぞれ水素原子、または1~12個の炭素原子を有するアルキル基を意味し、但し、少なくとも一方の基は、ジオール(IV)またはポリオール(V)との結合が可能な官能基を少なくとも1個有している。}、
で表されるヒンダードアミンを含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の物質混合物。

【請求項5】

UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)とプラスチック用安定化剤(III)との混合物(但し、前記UV吸収剤(II)または安定化剤(III)の少なくとも一部は、ジオールと反応可能な基を少なくとも2個有している。)とジオール(IV)とを反応させる工程を含む、請求項1に記載の物質混合物の製造方法。

【請求項6】

UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)とプラスチック用安定化剤(III)との混合物をポリオール(V)と反応させることを特徴とする、請求項1に記載の物質混合物の製造方法。

【請求項7】

プラスチックのUV安定化のために請求項1~4のいずれかに記載の物質混合物を使用する方法。

【請求項8】

ポリイソシアナートをイソシアナートと反応可能な化合物と反応させてポリウレタンを製造する方法であって、

UV安定化のために請求項1~4のいずれかに記載の物質混合物を使用することを含む方法。

【請求項9】

請求項8に記載の方法によって製造することができるポリウレタン。

【国際調査報告】

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 --- EP 0 057 160 A (CIBA GEIGY AG) 4 August 1982 (1982-08-04) Verbindung 31,32 page 32 ---	1,2,4, 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
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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 published on or after the international filing date		
L document which may throw doubt 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 used 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 novel or 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.		
S 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. 5018 Patentlan 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	

Form PCT/ISA2/10 (second sheet) (July 1992)

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

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

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

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen	
PCT/EP 02/04597	

A. KLASSERFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08K5/00 C08G65/332		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestpräparat (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08K C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestpräparat 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 ANGEGEHENE 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
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<small>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *B* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalem Patentantrag erstellt wurde *L* Veröffentlichung, die gezielt einen Prioritätsanspruch zweckmäßig erheben zu lassen, oder durch die dies Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aufgrund eines Vertrags) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beispielhaften Prinzipium veröffentlicht worden ist </small>		
<small>*1* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kohärent ist, sondern nur zur Verbindung des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn sie eine Veröffentlichung, die nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet wird ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn sie eine Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen derselben Kategorie einer Verbindung gekennzeichnet wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *8* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</small>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts
16. September 2002		01/10/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5516 Patentamt 2 Neue Marktstrasse 9 Tel. (+31-70) 340-2090 Tx 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter O'Sullivan, T

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/04597

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

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

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

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

フロントページの続き

(72)発明者 フルーク , トーマス
　　ドイツ、49419、ヴァーゲンフェルト、パストーレンカムプ、2

(72)発明者 ハクル , クリスト
　　ドイツ、49152、パート、エッセン、アン、デア、ブデミューレ、8
F ターム(参考) 4J034 BA03 BA10 DA01 DB03 DC02 DC19 DC20 DE04 HA01 JA44
　　SA02