

(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 I

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
(86) (22) 出願日	平成14年4月25日 (2002. 4. 25)		ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト
(85) 翻訳文提出日	平成15年10月24日 (2003. 10. 24)		ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル ートビヒシャフェン (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/004597		
(87) 国際公開番号	W02002/088236	(74) 代理人	100100354
(87) 国際公開日	平成14年11月7日 (2002. 11. 7)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	101 20 838.3	(72) 発明者	マルツ, ハウケ
(32) 優先日	平成13年4月27日 (2001. 4. 27)		ドイツ、49356、ディーブホルツ、ガ ゲルシュトラーセ、36
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	ブラント, ヨーハン, ディートリヒ
(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		ドイツ、49448、レムフェルデ、ツム 、ヴァルグラーベン、16
		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) 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。 10

【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。

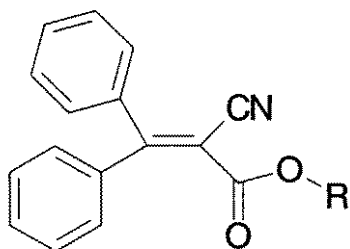
【請求項 3】

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。

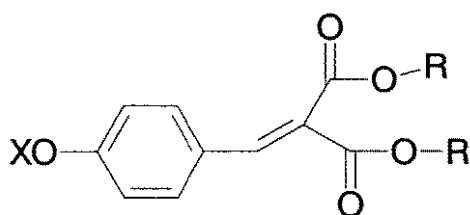
【請求項 4】

式 II. 1、II. 2 または II. 3、 20

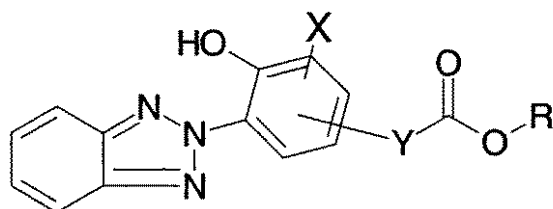
【化 1】



II.1



II.2



II.3

{ 式中、X は、水素原子、直鎖状または分枝状の $C_1 - C_{20}$ - アルキル基、1 ~ 3 個の $C_1 - C_{20}$ - 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 $C_5 - C_{12}$ - 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 $C_1 - C_{10}$ - アルキル基、好ましくは $C_1 - C_2$ - アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ - アルコキシアルキル基、または $C_1 - C_{10}$ - 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 $C_1 - C_{12}$ - アルキレン基を意味する。 50

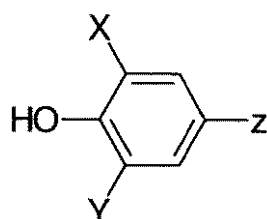
｝、

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ⅢⅠⅠ．１、

【化２】



Ⅲ.1

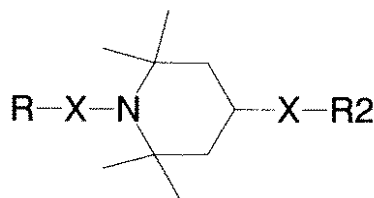
10

{ 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、 $C_1 - C_{12}$ -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ⅢⅠⅠ．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）との結合が可能ないように、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。

30

【請求項６】

ＵＶ吸収剤（ⅠⅠ）またはＵＶ吸収剤（ⅠⅠ）と安定化剤（ⅢⅠⅠ）との混合物（但し、前記ＵＶ吸収剤（ⅠⅠ）または安定化剤（ⅢⅠⅠ）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（ⅢⅠⅠ）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。

40

【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って、

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】

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レート、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レ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】

独国特許出願公開第 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、簡単に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。

10

【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。

20

【 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、

30

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。

40

【 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

50

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レート、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、サリチレート、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。

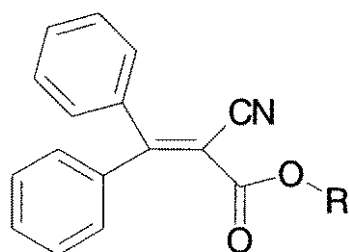
【0020】

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。

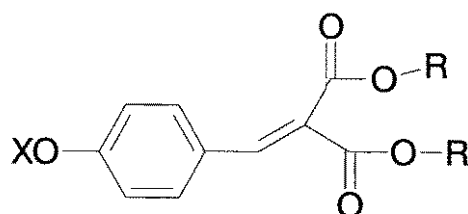
20

【0021】

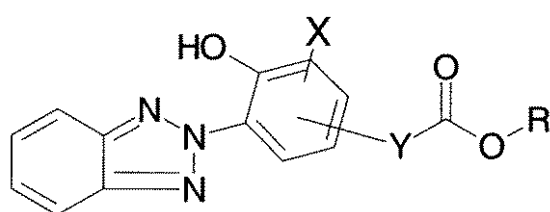
【化1】



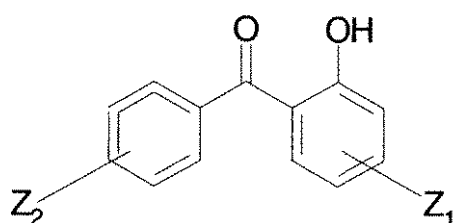
II.1



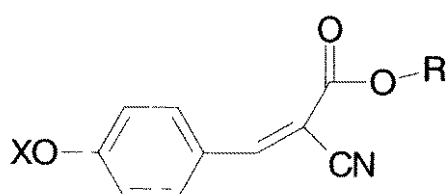
II.2



II.3



II.4



II.5

【 0 0 2 2 】

式中、Xは、水素原子、直鎖状または分枝状の $C_1 - C_{20}$ -アルキル基、1～3個の $C_1 - C_{20}$ -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 $C_5 - C_{12}$ -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 $C_1 - C_{10}$ -アルキル基、好ましくは $C_1 - C_2$ -アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ -アルコキシアルキル基、または $C_1 - C_{10}$ -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 $C_1 - C_{12}$ -アルキレン基を意味し、
 Z_1 および Z_2 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- $COOR$ または- $CONHR$ (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。

【 0 0 2 3 】

式ⅡⅠ．１および／またはⅡⅠ．３で表されるＵＶ吸収剤（ⅡⅠ）を使用するのが特に好ましく、式ⅡⅠ．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（ⅡⅠ）としては、ＵＳ５５０８０２５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。

【 0 0 2 4 】

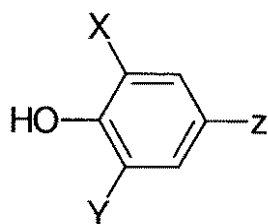
本明細書において、安定化剤（ⅡⅡ）という語は、例えばホスファイト、チオ相乗剤、HALS化合物、消光剤、およびヒンダードフェノールのような周知の熱可塑性プラスチック用安定化剤を包含する意味を表す。本発明における安定化剤（ⅡⅡ）は、ジオール（ⅡⅤ）またはポリオール（Ⅴ）と反応可能な基、例えばカルボキシル基、エステル基、チオエステル基、またはアミド基、を少なくとも１個有しており、この基を介してジオール（ⅡⅤ）またはポリオール（Ⅴ）との共有結合が生じ得る。

【 0 0 2 5 】

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

【 0 0 2 6 】

【化２】



III.1

20

【 0 0 2 7 】

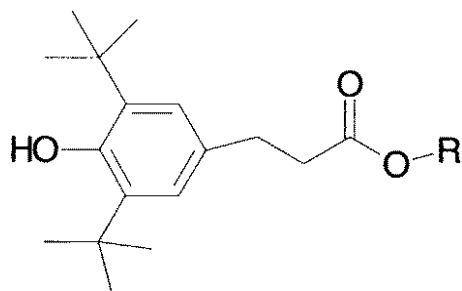
式中、XおよびYは互いに関係なく、それぞれ水素、または１～１２個の炭素原子を有する直鎖状、分枝状、または環状アルキル基を意味し、Zは、共有結合を介してまたは C_{12} -アルキレン基を介してフェノール基と結合しているカルボキシル基を意味する。

【 0 0 2 8 】

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

【 0 0 2 9 】

【化３】



III.2

40

【 0 0 3 0 】

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。

【 0 0 3 1 】

50

【化 4】



20

40

50

【 0 0 3 8 】

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、エタングジオール、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-ブタングジオール、1,6-ヘキサングジオール、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

【 0 0 3 9 】

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

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

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。

【 0 0 4 2 】

A) 物質混合物(I)は、UV吸収剤(II)またはUV吸収剤(II)と熱可塑性安定化剤(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

【 0 0 4 3 】

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(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

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。

10

20

【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。

30

【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。

40

【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~

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)における粘度は、一般的には $10^{-2} \sim 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲であり、好ましくは $10^{-1} \sim 10^1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 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のにも適している。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。

【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。

【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、イソシアナート(a)とイソシアナ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る。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。

【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/

10

20

30

40

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 - イソシアナート - 3 , 3 , 5 - トリメチル - 5 - イソシアナー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 (イソシアナートメチル) 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 / またはフェレンジイソシアナートを使用することができる。

10

【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と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。

20

【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 / または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。

30

【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、錫ジオクタート、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。

40

【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

50

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。

【0062】

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TPU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事ができる。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

【0063】

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。

【0064】

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TPUの硬度が向上する。

20

【0065】

TPUの製造において、鎖伸長剤(c)を含むのが好ましい。

【0066】

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ー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ート基に対して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基よりイソシアナート基の方が多い。

30

【0067】

TPU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、反応に参与する成分(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。

【0068】

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TPUを押出し、冷却し、造粒する。

40

【0069】

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TPU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、ガスカート、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。

【0070】

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asket、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 P T H F 2 5 0（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 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。液を通して窒素をパージし続けた。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 G P C 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 P T H F 2 5 0（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 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。液を通して窒素をパージし続けた。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 P T H F 2 5 0（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、G P C によって測定した転化率は 98.4 % であった。

【0075】

例 4

30 g の P T H F 2 5 0（分子量：228.51；0.1313 mol）を、71.28 g のエチル 2 - シアノ - 3, 3 - ジフェニルアクリレート（登録商標 U v i n u l 3 0 3 5）（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】

例 5

50 g の P T H F 2 5 0 (分子量 : 2 2 6 . 8 5 ; 0 . 2 2 0 4 m o l) を、 5 2 . 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 : 2 5 0 . 2 5 g ; 0 . 2 0 9 3 9 m o l)、 6 . 1 1 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 : 2 7 7 ; 0 . 0 2 2 0 5 7 m o l)、 および 5 0 p p m のジメチル錫ジラウラート (ジオクチルアジパートに 2 0 % の濃度に溶解させた液から採取) と共に、 容量 2 5 0 m l 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攪拌しながら 1 7 0 に加熱した。液を通して窒素をパージし続けた。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) トラップで凍らせて除去した。 1 7 0 で 1 3 時間反応させたところ、転化率は 9 8 . 7 % であった。

10

【 0 0 7 7 】

例 6

40 g のエチル 3 - (3 - (2 H - 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 (1 0 8 . 8 m m o l) を、 1 1 . 2 g のポリエチレングリコール (5 4 . 4 m m o l)、 および 1 0 0 p p m のジメチル錫ジラウラート (ジオクチルアジパートに 2 0 % の濃度に溶解させた液から採取) と共に、 容量 1 0 0 m l 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 1 4 0 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) トラップで凍らせて除去した。 7 時間後の転化率は 9 4 % であった。

20

【 0 0 7 8 】

例 7

50 g の登録商標 P l u r i o l E 2 0 0 (分子量 : 2 0 1 . 8 3、 0 . 2 4 7 7 m o l) を、 6 1 . 9 9 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 : 2 5 0 . 2 5 ; 0 . 2 4 7 7 m o l) と共に、 容量 2 5 0 m l のフラスコに導入した。次いで窒素を流して攪拌しながら混合物を 1 6 0 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) トラップで凍らせて除去した。 1 6 0 で 6 時間反応させたところ、転化率は 9 9 . 2 % であった。

【 0 0 7 9 】

例 8

1 1 . 8 1 g の 1 , 6 - ヘキサンジオール (分子量 : 1 1 8 . 1 8 ; 0 . 0 9 9 9 m o l) を 2 5 g の登録商標 S a n d u v o r P R 2 5 (分子量 : 2 0 5 . 2 5 ; 0 . 0 9 9 9 m o l)、 および 5 0 p p m のジメチル錫ジラウラートと共に、 容量 2 5 0 m l のフラスコに導入した。次いで窒素を流して攪拌しながら混合物を 1 7 0 に加熱した。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。 1 7 0 で 1 3 時間反応させたところ、転化率は 9 8 . 6 % であった。

30

【 0 0 8 0 】

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。

【 0 0 8 1 】

例 9

2 5 g の登録商標 P l u r i o l E 2 0 0 (分子量 : 2 0 1 . 8 3、 0 . 1 2 3 9 m o l) を、 6 8 . 6 2 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 : 2 7 7 ; 0 . 2 4 7 7 m o l)、 および 0 . 0 4 7 g のカリウムメトキシド (5 0 0 p p m) と共に、 容量 2 5 0 m l のフラスコに導入した。次いで窒素を流して攪拌しながら混合物を 1 6 0 に加熱した。生成した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。 1 6 0 で 7 時間反応させたところ、転化率は 9 4 . 3 % であった。

40

【 0 0 8 2 】

物質混合物 (I) で安定化された T P U の製造

例 1 0

1 0 0 0 g の P T H F 1 0 0 0 を、 容量 2 l の丸底フラスコ中で、 4 5 で溶解した。

50

次いで8gの登録商標Irganox 1010および8gの登録商標Irganox 1098、および125g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。得られた熔融液を容量2lのブリキ製バケツ中で攪拌しながら80℃に加熱し、次いで600gの4,4'-MDIを添加し、熔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	8g
10-3	例3	8g
10-4	例4	8g
10-5	例6	8g
10-6 (比較例)	登録商標Uvinul 3030	8g

10

20

【0084】

本発明の安定化物のUV安定化作用

【0085】

例11

例10のTPUをDIN75202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

【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

40

【0087】

50

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は大きく低下せず、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。

10

【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った。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。

20

【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った。比較のために、比較例10-6のTPUから製造した厚さ2mmの射出成形板を同様の条件でアニールした。たった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。

30

【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。

40

【図面の簡単な説明】

【0096】

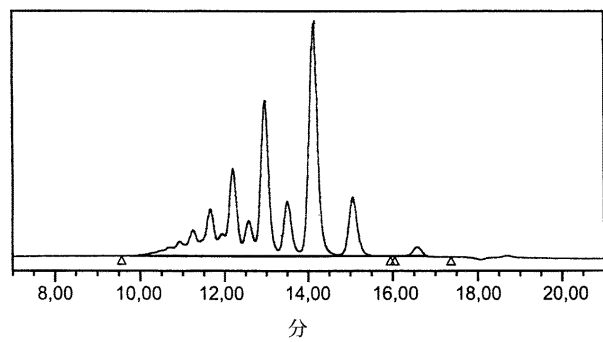
【図1】図1は、本発明の物質混合物に関するサイズ排除クロマトグラフィーの測定結果を示す図である。

【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。

【 図 1 】

FIG.1

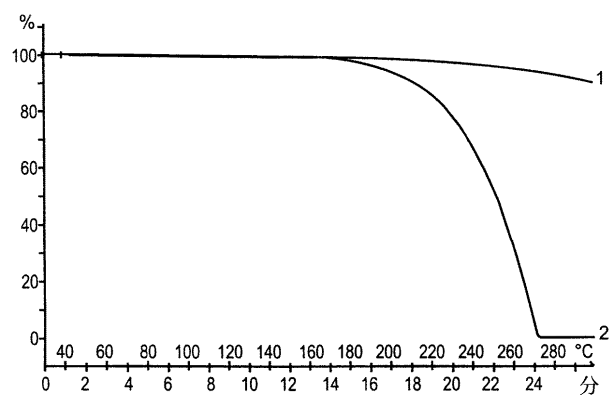
1/2



【 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, 16, 49448 Lernförde (DE); FLUG, Thomas (DE/DE); Pa-
C08G 65/332 storenkamp 2, 49419 Wagenfeld (DE); HACKL, Christa
[AT/DE]; An der Buddenmühle 8, 49152 Bad Ilsen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04597
- (22) Internationales Anmeldedatum: 25. April 2002 (25.04.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 20 838.3 27. April 2001 (27.04.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MALZ, Hauke [DE/DE]; Gabelstrasse 36, 49356 Diepholz (DE); BRAND, Johann, Diedrich [DE/DE]; Zum Wallgraben
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

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

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

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

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Stoffmischung mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 15000 g/mol, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht ungleich des gewichtsmittleren Molekulargewichts ist, erhältlich durch A) Umsetzung von UV-Absorbem, oder einer Mischung von UV-Absorbem 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-Absorbem, oder einer Mischung von UV-Absorbem und Stabilisatoren für thermoplastische Kunststoffe, mit einem Polyol.

WO 02/088236 A1

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 Polyol, sowie die Herstellung der Stoffmischung und deren Verwendung zur Herstellung
15 und Verwendung von Polyurethanen.

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

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

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

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

EP-A-698637 beschreibt Benzotriazole, die an 5-Position substituiert sind und als UV-Absorber für Polyurethane und Polyharnstoffe, gegebenenfalls in Kombination mit HALS-Aminen als
40 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
 5 seinen Schutz vor UV-induzierter Schädigung.

- Oft wird daher versucht, die Molmasse des UV-Absorbers durch Oligomerisierung anzuheben. Häufig erhält man dabei aber kristalline, schlechtlösliche UV-Absorber, die aus dem
- 10 TPU ausmigrieren und an der Oberfläche durch einen deutlichen Belag sichtbar werden, was das optische Erscheinungsbild des Produktes beeinträchtigt und zu einem Verlust der Absorbereigenschaften führt, da die Wirkstoffgruppe eliminiert wird.
- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein Mittel zur UV-Stabilisierung von Kunststoffen zu entwickeln, das einfach, kontrollierbar, homogen und reproduzierbar in Kunststoffe, bevorzugt in thermoplastische Kunststoffe, insbesondere thermoplastische Polyurethane eingearbeitet werden kann. Zudem sollte
- 20 dieses Mittel insbesondere in thermoplastischen Polyurethanen weitgehend fogging-, migrations- und ausblühfrei bei allen Temperaturen sein, d.h. einen deutlich geringeren Verlust an UV-absorbierender Komponente durch Verdampfen aus dem TPU, sowie eine deutlich geringere Belagbildung auf der Oberfläche der
- 25 thermoplastischen Polyurethane zeigen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Mittel bereit zu stellen, das neben einer UV-Stabilisierung auch eine thermische Stabilisierung von Kunststoffen, insbesondere von thermoplastischen Polyurethanen bewirkt, wobei beide stabilisierende Wirkungen optimal aufeinander
- 30 abgestimmt werden sollen, um bezüglich beider Eigenschaften eine besonders effektive Wirkung bei gleichzeitig möglichst geringem Materialeinsatz zu erreichen.

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

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

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
- 5 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
- 15 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
- 20 das Polyol bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 75 F g/mol bis 250 F g/mol aufweist und F die Zahl der funktionellen Gruppen im Polyol darstellt.

- Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung der erfindungsgemäßen
- 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 Ultraviolettstrahlung, 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 Diarylbutadiene, Derivate des Benzotriazols, Salicylate,

WO 02/088236

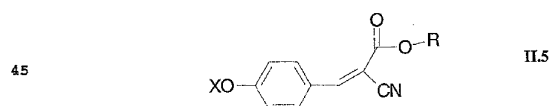
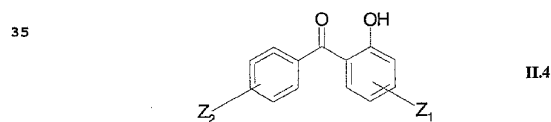
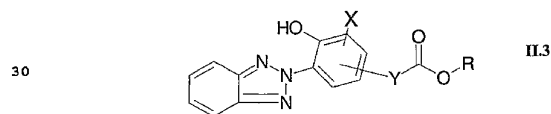
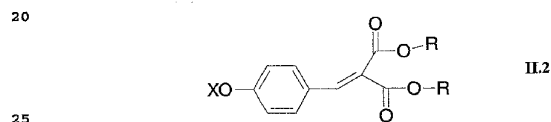
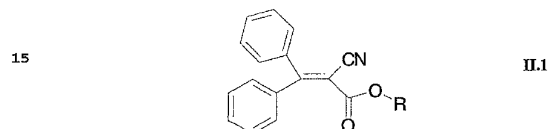
PCT/EP02/04597

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-Alkylrest ist und Z₁ und Z₂

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

15

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

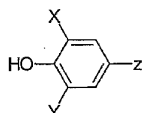
20 auf Spalten 5 und 6) offenbart sind. Ebenfalls können Gemische der genannten UV-Stabilisatoren vorteilhaft eingesetzt werden, da dadurch verschiedene Bereiche des UV-Lichtes absorbiert werden können.

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

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

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

40



III.1

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

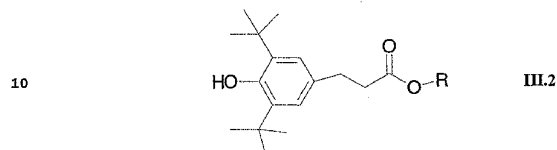
WO 02/088236

PCT/EP02/04597

6

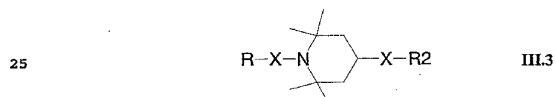
Z eine Carboxylgruppe bedeutet, die über eine kovalente Bindung oder einen C₁-C₁₂-Alkylrest mit dem Phenylrest verbunden ist.

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-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und Diethylenglykol.

- Als Polyol (V) können im Rahmen dieser Erfindung allgemein übliche Polyole, beispielsweise Polyesterole, Polycarbonatdiöle, Polyetherole, Polythioetherole, Polyetheresterole und/oder Polyetherpolythioetherole, bevorzugt Polyetherole eingesetzt werden, die mindestens zwei gegenüber den UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren (III) reaktive Gruppen, d.h. bevorzugt gegenüber
- 10 Carboxylgruppen, Estergruppen und/oder Amidgruppen reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen, und/oder Aminogruppen. Die Polyole (V) können linear oder verzweigt aufgebaut sein und weisen ein bevorzugt zahlenmittleres Molekulargewicht von $75 \times F$ g/mol bis $250 \times F$ g/mol, mehr bevorzugt $100 \times F$ g/mol bis $200 \times F$ g/mol, insbesondere $100 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol auf, wobei der Ausdruck F die Anzahl der funktionellen Gruppen im Polyol (V) darstellt. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts des Polyols ist beispielsweise der Stickstoff oder der Sauerstoff, über den das Polyol in einer Amid- oder Esterstruktur an
- 20 einen UV-Absorber (II) oder Stabilisator (III) gebunden ist, mitzuzählen. Der Begriff Polyol (V) beschreibt in dieser Anmeldung nicht ein konkretes Molekül, sondern quasi ein Polyolgemisch, das keine einheitliches Molekulargewicht aufweist, d.h. das Polyol (V) weist eine Molekulargewichtsverteilung auf, wobei das zahlenmittlere 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 erfindungsgemäße Stoffmischung (I), wobei diese eine Mischung von Verbindungen mit uneinheitlichem Molekulargewicht darstellt.

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

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

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

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

9

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

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

45

WO 02/088236

10

PCT/EP02/04597

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 eine 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 (M_n) zwischen 500 und 15000 g/mol, bevorzugt zwischen 600 und
- 35 10000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 600 und 3000 g/mol aufweist und dass das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) ungleich dem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) ist. Es ist bevorzugt, dass in der erfindungsgemäßen Stoffmischung das zahlenmittlere Molekulargewicht kleiner als das gewichtsmittlere Mole-
- 40 kulargewicht ist, d.h. $M_w/M_n > 1$, mehr bevorzugt ist M_w/M_n 1,01 bis 50, stärker bevorzugt 1,1 bis 15, besonders bevorzugt ist M_w/M_n 1,1 bis 5.

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

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 Raumtemperatur (25°C) von $h = 10^{-2}$ – 10^2 Pas auf, bevorzugt von $h = 10^{-1}$ – 10^1 Pas, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter mit Kegel-
 10 Platte Geometrie.

Die erfindungsgemäßen Stoffmischungen können in allen bekannten Kunststoffen, beispielsweise Acrylsäure-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), ASA, SAN, Polyethylen, Polypropylen, EPDM, PVC, Acrylatkautschuk, Polyester, Polyoxymethylen (POM), Polyamid (PA), PC (Polycarbonat) und/oder kompakte oder zellige Polyurethanen, wie beispielsweise Weich-, Hart- und Integralschäume,
 15 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 erfindungsgemäßen Stoffmischungen in einer Menge von 0,01 bis
 35 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des thermoplastischen Kunststoffes.

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
 40 in EP-A-698637 (Seite 6, Zeile 13 bis Seite 9, Zeile 33) beschrieben.

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

12

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

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

- 20 a) Als organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-
25 butylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder
30 -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.
- b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven
40 Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten von 500 bis 8000, bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 800 bis 4000, und bevorzugt einer mittleren
45 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

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

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 Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen.
- 5 c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-,
- 10 Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaal kylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können.
- 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 Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinn-diacetat, Zinn-dioctoat, Zinn-dilaurat oder die Zinn-dialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-
- 20 Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.
- 25 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, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Inhibitoren weitere Stabilisatoren, z.B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe,
- 30 Verstärkungsmittel und Weichmacher. In einer bevorzugten Ausführungsform fallen unter die Komponente (e) auch Hydrolyse-
- 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 Molekulargewicht von 31 bis 499, eingesetzt werden. Solche Kettenregler sind Verbindungen, die lediglich eine gegenüber Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, wie z. B. monofunktionelle Alkohole, monofunktionelle Amine und/oder monofunktionelle Polyole. Durch solche Kettenregler kann ein Fließverhalten, insbesondere bei TPUs, gezielt eingestellt werden.
 10 Kettenregler können im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente b) eingesetzt werden und fallen definitionsgemäß unter
 15 die Komponente c).

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

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

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

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

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

15

PCT/EP02/04597

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

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

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

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

Die Erfindung soll anhand der nachstehenden Beispiele veranschaulicht werden.

30 Herstellung der Stoffmischungen (I):

Beispiel 1

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

45

WO 02/088236

16

PCT/EP02/04597

Beispiel 2

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

Beispiel 3

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

Beispiel 4

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

Beispiel 5

50 g PTHF 250 (MW:226,85 g/mol; 0,2204 mol) wurden mit 52,4 g (4-Methoxy-Benzyliden)-malonsäurediemthylester (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 erhitze dann unter Rühren und Stickstoffspülung auf 170°C. Durch die Lösung wurde weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren.

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

Beispiel 6

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

15 ausgefroren.

Der Umsatz betrug nach 7 h / 94 %

Beispiel 7

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

25 in einer Kühlfalle ausgefroren.

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

Beispiel 8

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

35 Stickstoff) ausgefroren.

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

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

40 verbindungen handelt.

Beispiel 9

25 g Plurion® 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 Kaliummetholat (500 ppm) in einen 250-ml-Kolben

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

18

gegeben. Unter Rühren und Stickstoffspülung wurde das Gemisch auf 160°C aufgeheizt. Das entstandene Ethanol wurde in einer Kühlfalle (mit flüssigem Stickstoff) ausgefroren. Der Umsatz betrug nach 7 h/160°C : 94,3 %

5

Herstellung von mit Stoffmischungen (I) stabilisiertem TPU

Beispiel 10

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

20 Tabelle 1:

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

30 UV Stabilisierungswirkung durch die neuen Stabilisatoren

Beispiel 11

- Die thermoplastischen Polyurethane aus Beispiel 10 wurden nach
- 35 DIN 75202 bewittert. Tabelle 2 zeigt die Entwicklung des Yellowness-Index bei Bewitterung. Im Vergleich zu der Probe 10-1 zeigen alle mit UV-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
45 10.2	6,62	22,57	38,8	49,9
10.3	3,34	13,89	30,48	39,43
10.4	6,22	20,86	31,72	44,29
10.5	9,97	17,08	26,4	33,09

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-Knetter 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 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-Knetter aufgeschmolzen. Zu der Schmelze wurden innerhalb von 35 Minuten 6 g Tinuvin 1130 zudosiert. Die Viskosität der Schmelze sank daraufhin deutlich,
- 25 so dass die Temperatur des Kneters bis auf 140°C zurückgenommen werden musste, um ein Einarbeiten des Tinuvin® 1130 zu ermöglichen. Die Analyse der Molmasse des Konzentrates mittels GPC ergab eine gewichtsmittlere Molmasse von $M_w = 46000$ g/mol.
- 30 Dieses Beispiel zeigt, dass die erfindungsgemäßen UV-Absorber besser zu Konzentraten verarbeitet werden können als vergleichbare kommerzielle UV-Absorber, welche zu einem deutlichen Abbau der Molmasse und damit zu einem Eigenschaftsverlust des Produktes führen.
- 35 Ausblühung eines kommerziellen Oligomeren UV-Absorbers

Beispiel 13

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

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

30

35

40

45

Zeichn.

WO 02/088236

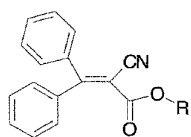
PCT/EP02/04597

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,

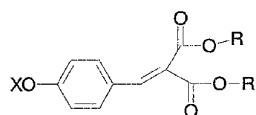
5

10



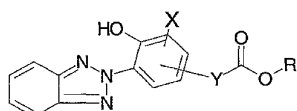
II.1

15



II.2

20



II.3

25

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

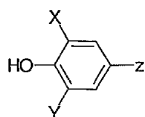
30

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

35

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

40



III.1

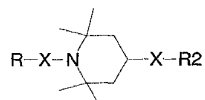
45

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-Alkylrest mit dem Phenolrest verbundene Carboxylgruppe bedeutet, und



III.3

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

6. Verfahren zur Herstellung einer Stoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man UV-Absorber (II), oder eine Mischung von UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren (III), mit Diolen (IV), umsetzt, wobei mindestens ein Teil der UV-Absorber (II) oder der Stabilisatoren (III) mindestens zwei gegenüber Diolen (IV) reaktive Gruppen aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung einer Stoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man UV-Absorber (II), oder eine Mischung von UV-Absorbern (II) und Stabilisatoren (III), mit einem Polyol (V) umsetzt.

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

9. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass zur Stabilisierung eine Stoffmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 eingesetzt wird.

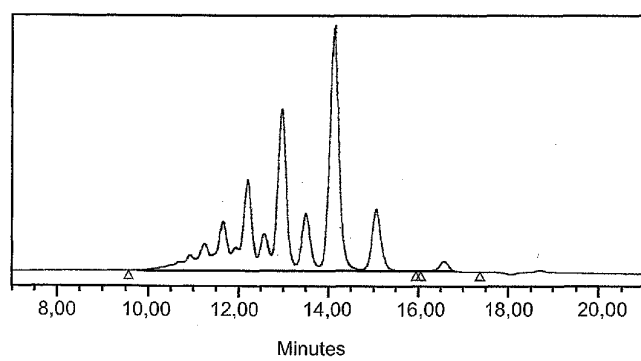
10. Polyurethane, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 9.

WO 02/088236

PCT/EP02/04597

FIG.1

1/2

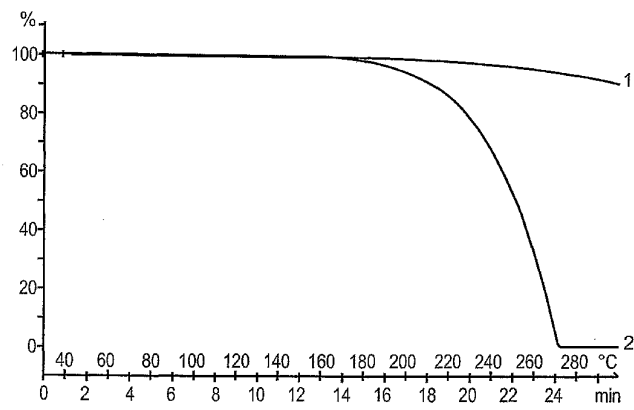


WO 02/088236

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ことを特徴とする物質混合物。

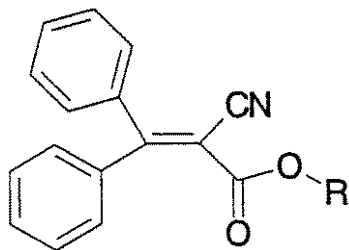
【請求項2】

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。

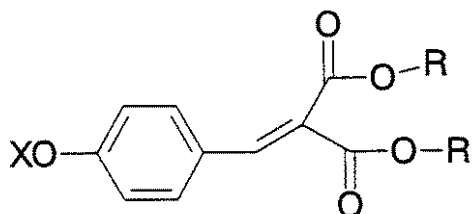
【請求項3】

式II.1、II.2またはII.3、

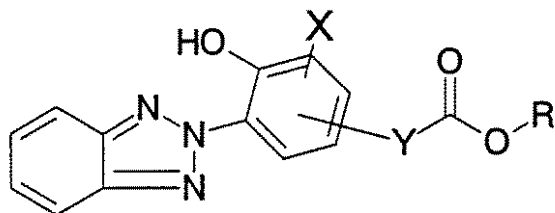
【化 1】



II.1



II.2



II.3

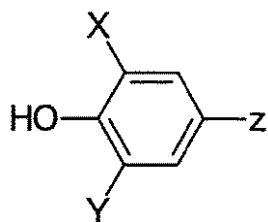
{ 式中、X は、水素原子、直鎖状または分枝状の $C_1 - C_{20}$ - アルキル基、1 ~ 3 個の $C_1 - C_{20}$ - アルキル基またはフェニルアルキル基により置換されていてもよい $C_5 - C_{12}$ - シクロアルキル基、またはヒンダードアミンを意味し、
R は、水素原子、直鎖状または分枝状の $C_1 - C_{10}$ - アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ - アルコキシアルキル基、または $C_1 - C_{10}$ - アルケニル基を意味し、
Y は、共有結合、または直鎖状または分枝状の $C_1 - C_{12}$ - アルキレン基を意味する。
}

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、

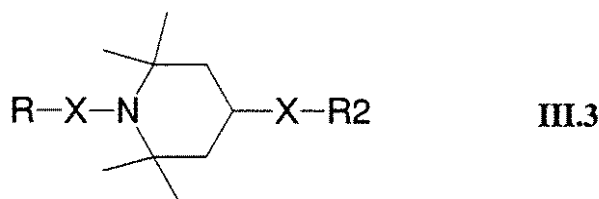
【化 2】



III.1

{ 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、 $C_1 - C_{12}$ - 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 個のカルボキシ基を意味する。 }、

で表されるヒンダードフェノール、またはⅢⅠⅠ．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 R 2 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（ⅣⅤ）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（ⅣⅤ）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	1,2,4, 8-10
X	EP 0 057 160 A (CIBA GEIGY AG) 4 August 1982 (1982-08-04) Verbindung 31,32 page 32	1,2,4,5, 8-10
X	US 4 925 888 A (AUMUELLER ALEXANDER ET AL) 15 May 1990 (1990-05-15) claim 1; table 1 page 2, line 42 - line 43 --- -/-	1,2,4,5, 8-10
<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 but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 September 2002		Date of mailing of the international search report 01/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5010 Patentstrasse 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer: O'Sullivan, T

Form PCT/ISA/210 (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)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 02/04597

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Anzeichen PCT/EP 02/04597
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08K5/00 C08G65/332		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08K C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen:		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 821 292 A (AUMUELLER ALEXANDER ET AL) 13. Oktober 1998 (1998-10-13) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 2-4 Spalte 7, Zeile 1 - Zeile 15	1,2,4, 8-10
X	EP 0 057 160 A (CIBA GEIGY AG) 4. August 1982 (1982-08-04) Verbindung 31,32 Seite 32	1,2,4,5, 8-10
X	US 4 925 888 A (AUMUELLER ALEXANDER ET AL) 15. Mai 1990 (1990-05-15) Anspruch 1; Tabelle 1 Seite 2, Zeile 42 - Zeile 43 -/-	1,2,4,5, 8-10
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen. <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung betragt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann schlüssig ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. September 2002		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts 01/10/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5916 Patentlaan 2 NL - 2500 HV Rijswijk Tel (+31-70) 940-2000, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 940-3016		Bevollmächtigter Beauftragter O'Sullivan, T

Formblatt PCT/ISA210 (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 3) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Internationale Abkürzungen	
Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören				PCT/EP 02/04597	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
US 5821292 A	13-10-1998	DE 4440288 A1	15-05-1996		
		AT 192469 T	15-05-2000		
		AU 3980495 A	06-06-1996		
		BG 101484 A	31-10-1997		
		BR 9509655 A	14-10-1997		
		CA 2204916 A1	23-05-1996		
		CN 1168683 A ,B	24-12-1997		
		CZ 9701350 A3	15-04-1998		
		DE 59508283 D1	08-06-2000		
		WO 9615184 A1	23-05-1996		
		EP 0791032 A1	27-08-1997		
		ES 2145935 T3	16-07-2000		
		FI 971992 A	09-05-1997		
		HU 76987 A2	28-01-1998		
		JP 10508642 T	25-08-1998		
		NO 972157 A	12-05-1997		
		PL 320202 A1	15-09-1997		
		PT 791032 T	31-10-2000		
		SK 57597 A3	03-06-1998		
		TW 399080 B	21-07-2000		
EP 0057160 A	04-08-1982	BR 8200336 A	23-11-1982		
		CA 1197246 A1	26-11-1985		
		DE 3264154 D1	25-07-1985		
		EP 0057160 A1	04-08-1982		
		HK 32588 A	13-05-1988		
		JP 1737421 C	26-02-1993		
		JP 4020913 B	07-04-1992		
		JP 57142975 A	03-09-1982		
		SG 78887 G	16-09-1988		
		US 4853471 A	01-08-1989		
US 4925888 A	15-05-1990	DE 3735577 A1	03-05-1989		
		DE 3855293 D1	20-06-1996		
		EP 0312927 A2	26-04-1989		
		JP 1135864 A	29-05-1989		
		JP 2583588 B2	19-02-1997		
DE 3725926 A	16-02-1989	DE 3725926 A1	16-02-1989		
US 4338247 A	06-07-1982	KEINE			
WO 9422945 A	13-10-1994	AU 6521794 A	24-10-1994		
		BR 9406177 A	06-02-1996		
		CA 2158177 A1	13-10-1994		
		CZ 9502503 A3	17-01-1996		
		EP 0691998 A1	17-01-1996		
		FI 954640 A	29-09-1995		
		JP 8503993 T	30-04-1996		
		WO 9422945 A1	13-10-1994		

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、4 9 4 1 9、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, クリスタ

ドイツ、4 9 1 5 2、バート、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