

Neue Carbodiimide mit endständigen Harnstoff- und/oder Urethangruppen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft neue Carbodiimide mit endständigen Harnstoff- und/oder Urethangruppen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Stabilisator in esterbasierten Polyolen, in Polyethylterephthalat (PET), in Polybutylterephthalat (PBT), in Polytrimethylterephthalat (PTT), in Copolyestern, in thermoplastischen Polyester-Elastomeren (TPE E), in Ethylenvinylacetat (EVA), in Polymilchsäure (PLA) und/oder in PLA-Derivaten, in Polybutylenadipat-Terephthalaten (PBAT), in Polybutylensuccinaten (PBS), in Polyhydroxyalkanoaten (PHA), in Blends, in Triglyceriden, in thermoplastischen Polyurethanen, in Polyurethan-Elastomeren, in PU-Klebstoffen, in PU-Gießharzen, für PU-Beschichtungen oder in PU-Schäumen.

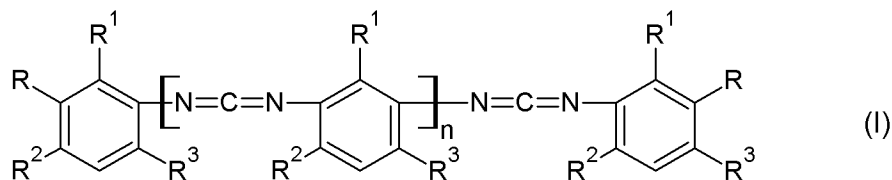
Carbodiimide haben sich in vielen Anwendungen bewährt, z.B. als Hydrolyseschutzmittel für Thermoplasten, Polyole, Polyurethane, Triglyceride und Schmierstofföle etc.

Bevorzugt werden hierfür sterisch gehinderte aromatische Monocarbodiimide eingesetzt. Bekannt ist in diesem Zusammenhang vor allem 2,6-Diisopropylphenyl-Carbodiimid. Diese Monocarbodiimide haben jedoch den Nachteil, selbst bei niedrigen Temperaturen flüchtig zu sein. Sie sind thermisch nicht stabil und können giftige, flüchtige Substanzen abspalten. Weitere Carbodiimide, wie in EP 0 628 541 A1 beschrieben, basieren auf speziellen Rohstoffen, die sehr teuer in der Anschaffung sind. Zudem haben diese bei Raumtemperatur hohe Viskositäten, die den Umgang mit diesen Carbodiimiden erschweren. Weiterhin ist in bestimmten PU-, PET-, PLA- oder Schmierstoff-Anwendungen deren Reaktivität und/oder deren stabilisierende Wirkung bei den standardmäßig eingesetzten Konzentrationen nicht ausreichend. Polymere Carbodiimide, die auf preiswerten Rohstoffen basieren, wie in DE-A 2248751 und US-A 2941983 beschrieben, sind nicht ausreichend sterisch gehindert und zeigen in den meisten esterbasierten Polymeren keine gute Hydrolyseschutzwirkung. Stark sterisch gehinderte Carbodiimide, wie z.B. solche auf Basis Triisopropylphenylisocyanat, sind sehr wirksam, haben jedoch sehr hohe Schmelzpunkte, sind nicht löslich und können nicht oder nur mit einem beträchtlichen apparativen und zeitlichen Aufwand in die Ausgangsstoffe der Polyurethane eingebracht werden.

Es besteht daher ein Bedarf an neuen Carbodiimiden, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, über eine hohe thermische Stabilität verfügen und zum Hydrolyseschutz esterbasierter Polymere eingesetzt werden können.

Überraschenderweise konnte diese Aufgabe durch den Einsatz von bestimmten aromatischen Carbodiimiden gelöst werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Carbodiimide mit endständigen Harnstoff- und oder Urethangruppen der Formel (I)



in der

- 5 - R gleich oder verschieden sein kann und ausgewählt ist aus der Gruppe der -NHCONHR^I-, -NHCONR^IR^{II}- und -NHCOOR^{III}-Reste, wobei R^I und R^{II} gleich oder verschieden sind und einen C₁ – C₂₂ – Alkyl-, C₆ – C₁₂ – Cycloalkyl-, C₆ – C₁₈ – Aryl- oder C₆ – C₁₈ – Aralkylrest bedeuten und R^{III} gleich C₁ – C₂₂ – Alkyl, bevorzugt C₁ – C₆ – Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder i-Propyl, C₆ – C₁₂ – Cycloalkyl, bevorzugt C₆ – Cycloalkyl, C₆ – C₁₈ – Aryl oder C₆ – C₁₈ – Aralkyl, sowie einen ungesättigten Alkylrest (z.B. einen Oleylrest) mit 2 – 22, bevorzugt 12 – 20, besonders bevorzugt 16 – 18 Kohlenstoffatomen, oder ein Alkoxypolyoxyalkylenrest bedeutet,
- 10 - R^I, R^{II} und R^{III} jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und
- 15 - n = 0 bis 20, bevorzugt n = 1 bis 10 ist.

Der Carbodiimid-Gehalt (NCN-Gehalt, gemessen durch Titration mit Oxalsäure) der erfindungsgemäßen Carbodiimide liegt vorzugsweise bei 2 – 14 Gew. %.

- 20 Bevorzugt sind Carbodiimide der Formel (I) mit R = -NHCOOR^{III}, wobei R^{III} ein Alkoxypolyoxyalkylenrest ist, R^I, R^{II} und R^{III} jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und n = 0 bis 20, bevorzugt n = 1 bis 10, besonders bevorzugt n = 1 bis 4, ganz besonders bevorzugt n = 2 bis 3 ist. Der Carbodiimid-Gehalt dieser bevorzugten Carbodiimide liegt vorzugsweise bei 2 – 10 Gew. %, besonders bevorzugt bei 4 – 8 Gew. %, ganz besonders bevorzugt bei 5 – 7 Gew. %.
- 25

Bevorzugte Alkoxypolyoxyalkylenreste sind Polyethylenglykolmonomethylether mit Molmassen von 200 – 600 g/mol, besonders bevorzugt von 350 – 550 g/mol.

Ebenfalls bevorzugt sind Carbodiimide der Formel (I) mit R = -NHCOOR^{III}, wobei R^{III} gleich C₁ – C₂₂ – Alkyl, bevorzugt C₁ – C₆ – Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder

i-Propyl, $C_6 - C_{12}$ -Cycloalkyl, bevorzugt C_6 -Cycloalkyl ist und R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und $n = 0$ bis 20, bevorzugt $n = 1$ bis 10, besonders bevorzugt $n = 3$ bis 8 ist. Der Carbodiimid-Gehalt dieser bevorzugten Carbodiimide liegt vorzugsweise bei 4 – 13 Gew.%, besonders bevorzugt bei 10 - 13 Gew.%.

Diese bevorzugten Carbodiimide der Formel (I) mit $R = -NHCOOR^{III}$, wobei R^{III} gleich $C_1 - C_{22}$ -Alkyl, bevorzugt $C_1 - C_6$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder i-Propyl, $C_6 - C_{12}$ -Cycloalkyl, bevorzugt C_6 -Cycloalkyl ist und R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und $n = 0$ bis 20, bevorzugt $n = 1$ bis 10, besonders bevorzugt $n = 3$ bis 8, sind fest und weisen Erweichungspunkte $> 40^\circ C$ auf und sind daher hervorragend für die Stabilisierung der esterbasierten Polymere geeignet, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polytrimethylenterephthalat (PTT), thermoplastische Polyurethane (TPU), Copolyester, wie das modifizierte Polyester aus Cyclohexandiol und Terephthalsäure (PCTA), thermoplastische Polyester Elastomere (TPE E), Ethylenvinylacetat (EVA), Polymilchsäure (PLA) und/oder PLA-Derivate, Polyhydroxyalkanoate (PHA), Polybutylenadipat-Terephthalat (PBAT), Polybutylensuccinat (PBS), oder in Blends, wie z.B. PA/PET- oder PHA/PLA-Blends geeignet, was ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren zur Stabilisierung der esterbasierten Polymere werden die Carbodiimide der Formel (I) mit $R = -NHCOOR^{III}$, wobei R^{III} gleich $C_1 - C_{22}$ -Alkyl, bevorzugt $C_1 - C_6$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder i-Propyl, $C_6 - C_{12}$ -Cycloalkyl, bevorzugt C_6 -Cycloalkyl ist und R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und $n = 0$ bis 20, bevorzugt $n = 1$ bis 10, besonders bevorzugt $n = 3$ bis 8, zu den esterbasierten Polymeren ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polytrimethylenterephthalat (PTT), thermoplastische Polyurethane (TPU), Copolyester, wie das modifizierte Polyester aus Cyclohexandiol und Terephthalsäure (PCTA), thermoplastische Polyester Elastomere (TPE E), Ethylenvinylacetat (EVA), Polybutylenadipat-Terephthalat (PBAT), Polybutylensuccinat (PBS), Polymilchsäure (PLA) und/oder PLA-Derivate, Polyhydroxyalkanoate (PHA), oder in Blends, wie z.B. PA/PET- oder PHA/PLA-Blends mittels Feststoffdosieraggregaten zugegeben.

Feststoffdosieraggregate im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise: Ein-, Zwei- und Mehrwellenextruder, kontinuierlich arbeitenden Co-Knetter (Typ Buss) und

diskontinuierlich arbeitenden Kneten, z.B. Typ Banbury und andere in der Polymerindustrie üblichen Aggregate.

Die Konzentration der erfindungsgemäßen Carbodiimide der Formel (I) in den esterbasierten Polymeren ist vorzugsweise 0,1 - 5 Gew.%, bevorzugt 0,5 - 3 Gew.%,
5 besonders bevorzugt 1 - 2 Gew.%.

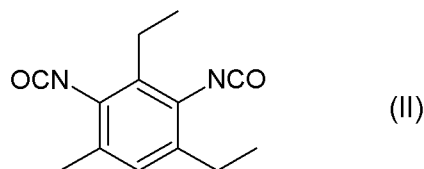
In einer weiteren Ausführung der Erfindung sind solche Carbodiimide der Formel (I) bevorzugt, in denen R gleich $\text{-NHCOOR}^{\text{III}}$ ist, wobei R^{III} ein gesättigter und/oder ungesättigter Alkylrest mit 2 - 22, bevorzugt 12 - 20, besonders bevorzugt 16 - 18 Kohlenstoffatomen ist, und R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht,
10 wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und $n = 0$ bis 20, bevorzugt $n = 1$ bis 10, besonders bevorzugt $n = 1$ bis 4, ganz besonders bevorzugt $n = 2$ bis 3 ist. Der Carbodiimid-Gehalt dieser bevorzugten Carbodiimide liegt vorzugsweise bei 2 - 10 Gew.%, besonders bevorzugt bei 4 - 8 Gew.%, ganz besonders bevorzugt bei 5 - 7 Gew.%.

15 Die erfindungsgemäßen Carbodiimide weisen darüber hinaus vorzugsweise mittlere Molmassen (M_w) von 1000 - 5000 g/mol, bevorzugt 1500 - 4000 g/mol, besonders bevorzugt 2000 - 3000 g/mol auf.

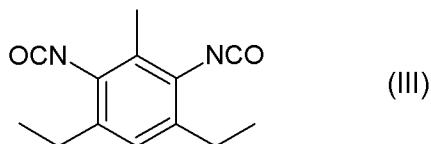
Weiterhin sind Carbodiimide bevorzugt, die eine Polydispersität $D = M_w/M_n$ von 1,2 - 2, besonders bevorzugt von 1,4 - 1,8 aufweisen.

20 Der Rahmen der Erfindung erfasst alle oben stehenden und im Folgenden aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen genannten Restdefinitionen, Indizes, Parameter und Erläuterungen untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen in beliebiger Kombination.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem die Herstellung der
25 erfindungsgemäßen Carbodiimide durch die Carbodiimidisierung von aromatischen Diisocyanaten der Formel (II)



und/oder der Formel (III)



5 unter Abspaltung von Kohlendioxid bei Temperaturen von 80 °C bis 200 °C in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls Lösungsmittel und der anschließenden Endfunktionalisierung der freien NCO-Gruppen mit primären oder sekundären Aminen oder Alkoholen und/oder Alkoxy-polyoxyalkylenalkoholen.

Bevorzugt werden Mischungen der Diisocyanate der Formeln (II) und (III) eingesetzt, vorzugsweise im Verhältnis 60 : 40 bis 95 : 5, besonders bevorzugt 70 : 30 bis 90 : 10.

10 Die für die Herstellung der Diisocyanate notwendigen aromatischen Diamine können - wie dem Fachmann bekannt- über eine Friedel-Crafts-Alkylierung der entsprechenden Toluoldiamine mit dem entsprechenden Alken, oder Halogenalkan hergestellt werden. Bei den aromatischen Diaminen handelt es sich um handelsübliche Verbindungen, die z.B. bei der Firma Lonza AG unter dem Handelsnamen Lonzacure® erhältlich sind.

Anschließend werden diese Diamine mit Phosgen zum entsprechenden Diisocyanat umgesetzt.

15 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Carbodiimide können die Diisocyanate der Formel (II) und/oder (III) bei erhöhter Temperaturen, vorzugsweise Temperaturen von 80 - 200 °C, besonders bevorzugt von 100 bis 180°C, ganz besonders bevorzugt von 120 - 140°C, zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxid-
20 abspaltung kondensiert werden. Hierfür geeignete Verfahren werden beispielsweise beschrieben in DE-A 1130594 und DE-A 11564021.

Als Katalysatoren für die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) sind in einer Ausführungsform der Erfindung Phosphorverbindungen bevorzugt. Als Phosphorverbindungen werden vorzugsweise Phospholenoxide, Phospholidine oder Phospholinoxide sowie die entsprechenden Phospholensulfide verwendet. Ferner
25 können als Katalysatoren tertiäre Amine, basisch reagierende Metallverbindungen, Alkali-, Erdalkalioxide oder -Hydroxide, -Alkoholate oder -Phenolate, Carbonsäuremetallsalze und nicht basische Organometallverbindungen verwendet werden.

Die Carbodiimidisierung kann sowohl in Substanz als auch in einem Lösemittel durchgeführt werden. Als Lösemittel werden vorzugsweise Alkylbenzole, Paraffinöle, Polyethylenglykoldimethylether, Ketone oder Lactone eingesetzt.

5 Wenn die Reaktionsmischung den gewünschten Gehalt an NCO-Gruppen, entsprechend einem mittleren Kondensationsgrad von $n = 0$ bis 20, bevorzugt $n = 1$ bis 10 besitzt wird die Polycarbodiimidisierung üblicherweise gestoppt.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird hierzu die Temperatur der Reaktionsmischung auf $50 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $60 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt auf $80 - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ reduziert und die Katalysatoren werden unter verminderten Druck abdestilliert. In einer bevorzugten Herstellungsvariante der erfindungsgemäßen Carbodiimide wird anschließend das überschüssige Diisocyanat bei Temperaturen von $150 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,
15 bevorzugt $160 - 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ abdestilliert. Anschließend werden die freien endständigen Isocyanatgruppen der Carbodiimide mit aliphatischen und/oder aromatischen Aminen, Alkoholen und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkoholen vorzugsweise in einem geringem Überschuss an $-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2-$ und/oder $-\text{OH}-$ Gruppen, gegebenenfalls in Anwesenheit eines dem Fachmann bekannten PU-Katalysators, vorzugsweise tert. Aminen oder Organozinn-Verbindungen, besonders bevorzugt DBTL (Dibutylzinndilaurat oder DOTL (Diocetylzinndilaurat), abreagiert. Das Stoffmengen-Verhältnis von Aminen, Alkoholen und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkoholen zu Carbodiimiden liegt vorzugsweise bei $1,005 - 1,05 : 1$,
20 besonders bevorzugt bei $1,01 - 1,03 : 1$, bezogen auf die vorhandenen $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Gruppen.

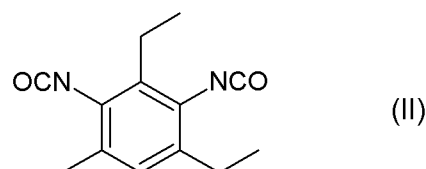
Als Alkohole sind Ethanol und Cyclohexanol bevorzugt.

25 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zur Unterbrechung der Carbodiimidisierung die Temperatur der Reaktionsmischung auf $50 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $60 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt auf $80 - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ reduziert und gegebenenfalls nach Zugabe eines Lösemittels, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Alkylbenzole, besonders bevorzugt Toluol, werden die freien endständigen Isocyanatgruppen der Carbodiimide mit aliphatischen und/oder aromatischen Aminen, Alkoholen und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkoholen vorzugsweise in einem geringem Überschuss an $-\text{NH}-$,
30 $-\text{NH}_2-$ und/oder $-\text{OH}-$ Gruppen, gegebenenfalls in Anwesenheit eines dem Fachmann bekannten PU-Katalysators, vorzugsweise tert. Aminen oder Organozinn-Verbindungen, besonders bevorzugt DBTL (Dibutylzinn dilaurat oder DOTL (Diocetylzinndilaurat), abreagiert. Das Stoffmengen-Verhältnis von Aminen, Alkoholen und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkoholen zu Carbodiimiden liegt vorzugsweise bei $1,005 - 1,05 : 1$,
35 besonders bevorzugt bei $1,01 - 1,03 : 1$, bezogen auf die vorhandenen $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Gruppen.

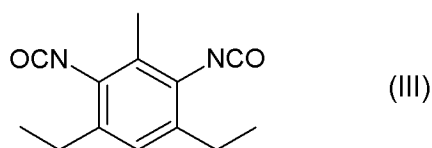
Nach vollständiger Reaktion wird der Katalysator und gegebenenfalls das Lösemittel vorzugsweise bei Temperaturen von 80 – 200°C unter verminderten Druck abdestilliert.

Als Alkohole sind Ethanol und Cyclohexanol bevorzugt.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Carbodiimide durch eine partielle, vorzugsweise < 50% ige Endfunktionalisierung der freien NCO-Gruppen mit primären oder sekundären Aminen oder Alkoholen und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkoholen in den aromatischen Diisocyanaten der Formel (II)



und/oder der Formel (III)



- 15 und anschließende Carbodiimidisierung unter Abspaltung von Kohlendioxid bei Temperaturen von 80 °C bis 200 °C in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls Lösungsmittel.

- 20 Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Carbodiimide nach ihrer Herstellung gereinigt. Die Reinigung der Rohprodukte kann destillativ und/oder mittels Extraktion mit Lösemitteln erfolgen. Als geeignete Lösemittel für die Aufreinigung können vorzugsweise Polyethylenglykoldimethylether, Alkylbenzole, Paraffinöle, Alkohole, Ketone oder Ester eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um handelsübliche Lösemittel.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Zusammensetzung enthaltend

- mindestens ein esterbasiertes Polymer,
- und
- mindestens ein erfindungsgemäßes Carbodiimid der Formel (I).

Bei den esterbasierten Polymeren handelt es sich vorzugsweise um Polyesterpolyole, esterbasierte thermoplastische Polyurethane, esterbasierte Polyurethan-Elastomere oder -Schäume, Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polytrimethylenterephthalat (PTT), Copolyester, wie das modifizierte Polyester aus Cyclohexandiol und Terephthalsäure (PCTA), thermoplastische Polyester Elastomere (TPE E), Ethylenvinylacetat (EVA), Polymilchsäure (PLA) und/oder PLA-Derivate, Polyhydroxyalkanoate (PHA), Polybutylenadipat-Terephthalat (PBAT), Polybutylen-succinat (PBS) oder in Blends, wie vorzugsweise PA/PET- oder PHA/PLA-Blends. Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliche Polymere.

- 10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Estergruppen-enthaltenden Polymeren um Polymilchsäure (PLA).

Dabei beträgt die Konzentration des erfindungsgemäßen Carbodiimides der Formel (I) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorzugsweise 0,1 - 5 Gew.%, bevorzugt 0,5 - 3 Gew.%, besonders bevorzugt 1 - 2 Gew.%.

- 15 Bei den Polyesterpolyolen als esterbasierte Polymere handelt es sich vorzugsweise um langkettige Verbindungen, die vorzugsweise ein Molekulargewicht (in g/mol) von bis zu 2000, bevorzugt zwischen 500 - 2000 und besonders bevorzugt zwischen 500 - 1000, aufweisen.

- 20 Der Begriff Polyesterpolyole im Sinne der Erfindung umfasst dabei sowohl langkettige Diole als auch Triole, wie auch Verbindungen mit mehr als drei Hydroxylgruppen je Molekül.

- Vorteilhaft ist es, wenn das Polyesterpolyol eine OH-Zahl von bis zu 200, vorzugsweise zwischen 20 und 150 und besonders bevorzugt zwischen 50 und 115, aufweist. Insbesondere eignen sich Polyesterpolyole, die Reaktionsprodukte von verschiedenen Polyolen mit aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Polymere von Lactonen sind.

- Bei den im Sinne der Erfindung eingesetzten Polyesterpolyolen handelt es sich um handelsübliche Verbindungen, die bei der Firma Bayer MaterialScience AG unter dem Handelsnamen Baycoll® oder Desmophen® erhältlich sind.

- 30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Carbodiimide der Formel (I) mit $R = -NHCOOR^{III}$, wobei R^{III} gleich $C_1 - C_{22}$ - Alkyl, bevorzugt $C_1 - C_6$ - Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder i-Propyl, $C_6 - C_{12}$ - Cycloalkyl, besonders bevorzugt $C_6 -$

Cycloalkyl ist und R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und $n = 0$ bis 20, bevorzugt $n = 1$ bis 10, besonders bevorzugt $n = 3$ bis 8 ist, bei dem die Schmelze nach der Carbodiimidisierung und gegebenenfalls Aufreinigung bevorzugt auf Pastillierbändern
5 pastilliert wird. Dabei sind gängige Pastilliersysteme ebenso wie gängige Granuliersysteme einsetzbar. Diese sind z.B. erhältlich bei der Firma Sandvik Holding GmbH oder der Firma GMF Gouda.

Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Carbodiimide der Formel (I) mit $R = -NHCOOR^{III}$, wobei R^{III} Cyclohexyl ist.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Carbodiimide in esterbasierten Polyolen, Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polytrimethylenterephthalat (PTT), Copolyestern, wie das modifizierte Polyester aus Cyclohexandiol und Terephthalsäure (PCTA), thermoplastischen Polyester Elastomeren (TPE E), Ethylenvinylacetat (EVA),
15 Polymilchsäure (PLA) und/oder PLA-Derivaten, Polyhydroxyalkanoaten (PHA), Polybutylenadipat-Terephthalat (PBAT), Polybutylensuccinat (PBS), in Blends, wie z.B. PA/PET- oder PHA/PLA-Blends, in Triglyceriden, vorzugsweise Trimethylolpropantrioleat (TMP-Oleat), in Ölformulierungen für die Schmierstoffindustrie, in thermoplastischen Polyurethanen (TPU), in Polyurethan-Elastomeren, in PU-Klebstoffen, in PU-Gießharzen,
20 in PU-Schäumen oder in PU-Beschichtungen für Holz, Leder, Kunstleder und Textilien als Schutz gegen hydrolytischen Abbau. Dabei ist die Verwendung in Polymilchsäure (PLA) besonders bevorzugt.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne dabei limitierend zu wirken.

Ausführungsbeispiele

Getestet wurden:

- 1) CDI (A): ein flüssiges Carbodiimid mit einem NCN-Gehalt von ca. 7,5 Gew.%, auf Basis von 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol, endfunktionalisiert mit Polyethylenglykolmonomethylether PEG 550 MME, hergestellt analog zu Beispiel 2 in EP-A 0 628 541, Vergleich.
- 2) CDI (B): ein flüssiges Carbodiimid der Formel (I) mit einem NCN-Gehalt von ca. 6 Gew.%, $n = \text{ca. } 2$, erhalten durch Umsetzung einer Mischung auf Basis ca. 80 Gew.% von 2,4-Diethyltoluoyldiisocyanat, d.h. des Diisocyanats der Formel (II), und 20 Gew.% von 2,6-Diethyltoluoyldiisocyanat, d.h. des Diisocyanats der Formel (III), endfunktionalisiert mit Polyethylenglykol-monomethylether (PEG 550 MME der Firma BASF SE), erfindungsgemäß.
- 3) CDI (C): ein hochviskoses Carbodiimid mit einem NCN-Gehalt von ca. 14 Gew.%, auf Basis von 80 Gew.% von 2,4-Diethyltoluoyldiisocyanat, d.h. des Diisocyanats der Formel (II), und 20 Gew.% von 2,6-Diethyltoluoyldiisocyanat, d.h. des Diisocyanats der Formel (III) mit $n > 40$, nicht endfunktionalisiert (Vergleich).
- 4) CDI (D): ein festes polymeres Carbodiimid mit einem NCN-Gehalt von ca. 13,5 Gew.% auf Basis von Triisopropylphenyldiisocyanat, endfunktionalisiert (Vergleich), erhältlich bei der Rhein Chemie Rheinau GmbH unter dem Namen Stabaxol® P.
- 5) CDI (E): ein monomeres festes Carbodiimid mit einem NCN-Gehalt von ca. 10,8 Gew.% auf Basis von 2,6-Diisopropylphenylisocyanat (Vergleich), erhältlich bei der Rhein Chemie Rheinau GmbH unter dem Namen Stabaxol® I.
- 6) CDI (F): ein festes Carbodiimid mit einem NCN-Gehalt von ca. 12,5 Gew.%, auf Basis ca. 80 Gew.% von 2,4-Diethyltoluoyldiisocyanat, d.h. des Diisocyanats der Formel (II), und 20 Gew.% von 2,6-Diethyltoluoyldiisocyanat, d.h. des Diisocyanats der Formel (III) endfunktionalisiert mit Ethanol mit $n = \text{ca. } 6$, erfindungsgemäß.
- 7) CDI (G): ein festes Carbodiimid mit einem NCN-Gehalt von ca. 10,2 Gew.%, auf Basis ca. 80 Gew.% von 2,4-Diethyltoluoyldiisocyanat, d.h. des Diisocyanats der Formel (II), und 20 Gew.% von 2,6-Diethyltoluoyldiisocyanat, d.h. des Diisocyanats der Formel (III) endfunktionalisiert mit Cyclohexanol mit $n = \text{ca. } 5$, erfindungsgemäß.

Esterbasierte Polymere:

- 8) Polyesterpolyol auf Basis von Adipinsäure (Desmophen® 2001 KS der Bayer MaterialScience AG).

- 9) Polyethylenterephthalat (PET) erhältlich bei der Firma Novapet.
- 10) Polymilchsäure (PLA, Spritzgussqualität) erhältlich bei der Firma NatureWorks LLC.

Herstellung des erfindungsgemäßen Carbodiimides CDI (B)

5 In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 250 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffstrom 92 g einer Mischung, bestehend aus ca. 20 Gew.% 2,6 Diethyltoluoyldiisocyanat und ca. 80 Gew.% 2,4-Diethyltoluoyldiisocyanat vorgelegt. Nach Zugabe von 50 mg 1-Methyl-phospholenoxid wurde auf 130 °C erwärmt. Im Anschluss wurde bei 130 °C solange carbodiimidisiert bis ein NCO-Gehalt von ca. 12 Gew.% erreicht worden war. Nachdem der Katalysator bei einer Temperatur von ca. 120 °C unter Vakuum vollständig destillativ entfernt wurde, wurde das überschüssige Diisocyanat bei einer Temperatur von ca. 180 °C unter Vakuum abdestilliert. Schließlich wurde die Reaktionsmischung auf ca. 90 - 100°C gekühlt und die endständigen NCO-Gruppen mit PEG 500 MME abreagiert. Das erhaltene Produkt war eine helle, gelbe Flüssigkeit mit einem NCN-Gehalt von ca. 6 Gew.% und einer Polydispersität (Mw/Mn) von 15 ca. 1,5.

Herstellung des Carbodiimides CDI (C)

20 In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 250 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffstrom 150 g einer Mischung, bestehend aus ca. 20 Gew.% 2,6 Diethyltoluoyldiisocyanat und ca. 80 Gew.% 2,4-Diethyltoluoyldiisocyanat vorgelegt. Nach Zugabe von 50 mg 1-Methyl-phospholenoxid wurde auf 180 °C erwärmt. Im Anschluss wurde bei 180 °C solange carbodiimidisiert bis ein NCO-Gehalt von < 1 Gew.% erreicht worden war. Das erhaltene Produkt war eine dunkle, klebrige, erstarrte Schmelze mit einem NCN-Gehalt von ca. 14 Gew.%.

Herstellung des erfindungsgemäßen Carbodiimides CDI (F) und CDI (G):

25 In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 250 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffstrom 92 g einer Mischung, bestehend aus ca. 20 Gew.% 2,6 Diethyltoluoyldiisocyanat und ca. 80 Gew.% 2,4-Diethyltoluoyldiisocyanat vorgelegt. Nach Zugabe von 50 mg 1-Methyl-phospholenoxid wurde auf 130 °C erwärmt. Im Anschluss wurde bei 130 °C solange carbodiimidisiert bis ein NCO-Gehalt von ca. 7 - 9 Gew.% erreicht worden war. Nachdem der Katalysator bei einer Temperatur von ca. 120 °C unter Vakuum vollständig destillativ entfernt wurde, wurde das überschüssige Diisocyanat bei einer Temperatur von ca. 180 °C unter Vakuum abdestilliert. Schließlich wurde die Reaktionsmischung auf ca. 70 - 80 °C gekühlt und die endständigen NCO-Gruppen nach Zugabe von Toluol als Lösemittel mit Ethanol (CDI F) oder Cyclohexanol

30

(CDI G) abreagiert. Nach der destillativen Entfernung des Lösemittels wurden Feststoffe mit einem NCN-Gehalt von ca. 12,5 Gew.% (CDI F) oder 10,2 Gew.% (CDI G) und einer Polydispersität (Mw/Mn) von ca. 1,8 erhalten.

Thermische Stabilität

- 5 Zur Untersuchung der thermischen Stabilität wurden bei 80 °C 1 Gew.% der oben genannten Carbodiimide in Polyesterpolyol mit einer Anfangssäurezahl von ca. 0,9 mg KOH/g eingerührt und 3 h bei dieser Temperatur weiter gerührt. Die Gasphase wurde mittels GC-MS auf Spaltsubstanzen (Isocyanate) untersucht. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 dargestellt:

Carbodiimid	Nachweis von Spaltsubstanzen (Isocyanate)
CDI (A) (V)	Negativ
CDI (B) (erf)	Negativ

- 10 V = Vergleichsbeispiel, erf = erfindungsgemäß

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, dass das erfindungsgemäße Carbodiimid CDI (B) eine hervorragende thermische Stabilität aufweist, die mit CDI (A) vergleichbar ist.

Säurezahlabbau in Polyesterpolyol

- 15 Wie bekannt, kann die Wirkung eines Hydrolyseschutzmittels auf Basis sterisch gehinderter Carbodiimide in flüssigen Polyesterpolyolen mittels Säurezahlabbau geprüft werden.

Der Säurezahlabbau in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde beim Einsatz des erfindungsgemäßen CDI (B) im Vergleich zu dem aus dem Stand der Technik bekannten CDI (A) einem Polyesterpolyol auf Basis von Adipinsäure (Desmophen® 2001 KS der Bayer MaterialScience AG) geprüft.

- 20 Dazu wurden bei 80°C 1 Gew.% der oben genannten Carbodiimide in Polyesterpolyol mit einer anfänglichen Säurezahl von ca. 0,9 mg KOH/g eingerührt und in regelmäßigen Abständen die Säurezahl gemessen.

Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 dargestellt:

Carbodiimid in Desmophen® 2001 KS	Säurezahl [mg KOH/g] nach 0 min	Säurezahl [mg KOH/g] nach 30 min	Säurezahl [mg KOH/g] nach 60 min	Säurezahl [mg KOH/g] nach 120 min	Säurezahl [mg KOH/g] nach 240 min	Säurezahl [mg KOH/g] nach 480 min
CDI (B) (erf)	0,86	0,63	0,52	0,38	0,21	0,12
CDI (A) (V)	0,87	0,69	0,55	0,42	0,35	0,28

V = Vergleichsbeispiel, erf = erfindungsgemäß

Die Ergebnisse zeigen, dass die Restsäure des Polyesterpolyols mit dem erfindungsgemäßen Carbodiimid trotz des geringeren NCN-Gehaltes überraschenderweise deutlich schneller abgebaut wird als bei der Zusammensetzung, die das nach dem Stand der Technik bekannt CDI (A) enthält.

Hydrolyseschutz in Polyethylenterephthalat (PET)

Zur Bewertung der Hydrolyseschutzwirkung in PET wurden je 1,5 Gew.% der untersuchten Carbodiimide mittels eines Labordoppelschneckenextruders ZSK 25 der Firma Werner & Pfleiderer vor der unten beschriebenen Messung in PET eindispersiert. Aus den gewonnenen Granulaten wurden dann die für die Messung der Reißfestigkeit verwendeten F3-Normprüfkörper an einer Spritzgießmaschine des Typs Arburg Allrounder 320 S 150 – 500 hergestellt.

Für den Hydrolysetest wurden diese F3-Normprüfkörper in Wasserdampf bei einer Temperatur von 110°C gelagert und deren Reißfestigkeit in MPa gemessen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 aufgelistet:

Reiß- festigkeit (MPa)	Bsp. 1 (vgl.) (PET)	Bsp. 2 (vgl.) (PET, 1 x extrudiert)	Bsp. 3 (vgl.) (PET/CDI A)	Bsp. 4 (vgl.) (PET/CDI D)	Bsp. 5 (erf.) (PET/CDI F)	Bsp. 6 (erf.) (PET/CDI G)
0 Tage	84	62	82	88	80	89
1 Tag	73	41	62	76	77	77
2 Tage	72	21	-	-	-	-
3 Tage	50	0	2	76	72	71
4 Tage	25		0	70	68	68
5 Tage	8			37	37	46

vgl. =Vergleichsbeispiel, erf.= erfindungsgemäß

Hydrolyseschutz in Polymilchsäure (PLA)

- 5 Zur Bewertung der Hydrolyseschutzwirkung in PLA wurden je 1,0 bzw. 1,5 Gew.% der untersuchten Carbodiimide mittels eines Labordoppelschneckenextruders ZSK 25 der Firma Werner & Pfleiderer vor der unten beschriebenen Messung in PLA eindispersiert. Aus den gewonnenen Granulaten wurden dann die für die Messung der Reißfestigkeit verwendeten F3-Normprüfkörper an einer Spritzgießmaschine des Typs Arburg Allrounder 320 S 150 – 500 hergestellt.
- 10 Für den Hydrolysetest wurden diese F3-Normprüfkörper in Wasser bei einer Temperatur von 65°C gelagert und deren Reißfestigkeit gemessen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 aufgelistet:

Reißfestigkeit (MPa)	Bsp. 7 (vgl.) (PLA)	Bsp. 8 (vgl.) (PLA, CDI E) 1,0 %/1,5 %	Bsp. 9 (vgl.) (PLA, CDI D) 1,0 %/1,5 %	Bsp. 10 (erf.) (PET, CDI F) 1,0 %/1,5 %
0 Tage	76	75/73	77/74	77/75
1 Tag	63	67/-	-	-
2 Tage	47	69/-	-	-
3 Tage	25	58/-	73/73	74/75
4 Tage	7	32/-	61/71	-
5 Tage	0	-	-	-
7 Tage		0/46	8/43	50/74
8 Tage		-/37	0/35	41/-
9 Tage		-/19	-/21	23/74
10 Tage		-/10	-/15	8/74
15 Tage		-/0	-/0	0/63
18 Tage				-/53

vgl. =Vergleichsbeispiel, erf.= erfindungsgemäß

% = Angaben in Gew. %

Die Angaben in der Tabelle 4 entsprechen den Werten zu 1,0 % / 1,5 % des entsprechenden CDI's.

5

Die Ergebnisse aus den Tabellen 3 und 4 zeigen, dass die erfindungsgemäßen Carbodiimide im Vergleich zum Stand der Technik einen hervorragenden Hydrolyseschutz in PET und PLA zeigen. Darüber hinaus haben diese den Vorteil, dass diese auf einer günstigeren Rohstoffbasis basieren und deutlich weniger aufwändig in der Herstellung sind.

10

Versuche zur Pastillierbarkeit und Dosierbarkeit der festen Carbodiimide

Zur Klärung der Konfektionierbarkeit, Handhabung und Dosierbarkeit der verschiedenen festen Carbodiimide wurden diese bezüglich Aussehen, Pastillierbarkeit und Erweichungspunkt verglichen. Die Erweichungspunkte wurden mittels einer Koffler-Bank bestimmt.

5

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 aufgelistet:

Carbodiimid	Aussehen (bei RT)	Pastillierbarkeit	Dosierbarkeit (T bis 40 °C)	Erweichungspunkt (°C)
CDI (C), vgl.	harte, klebrige Masse	nicht möglich	nicht möglich	< 20
CDI (D), vgl.	fest, spröde	sehr gut	befriedigend	ca. 50
CDI (E), vgl.	fest, wachsartig	nicht möglich	ausreichend	< 40
CDI (F), erf.	fest, spröde	sehr gut	gut	> 50
CDI (G), erf.	fest, spröde	sehr gut	sehr gut	> 60

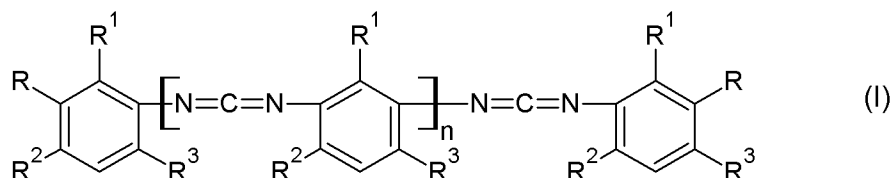
vgl. =Vergleichsbeispiel, erf.= erfindungsgemäß

Die Ergebnisse aus der Tabelle 5 zeigen eindeutig, dass die erfindungsgemäßen Carbodiimide auf Basis Diethyltoluoyldiisocyanat endgekappt mit Ethanol oder Cyclohexanol trotz des geringeren Polymerisationsgrades im Vergleich zum polymeren Carbodiimid auf Basis Diethyltoluoyldiisocyanat (nicht endfunktionalisiert) eine hervorragende Pastillierbarkeit und einen hohen Erweichungspunkt aufweisen und damit Vorteile bei der Konfektionierung und Dosierung des Feststoffes bei der Stabilisierung der Ester-basierten Polymere mit sich bringen.

10

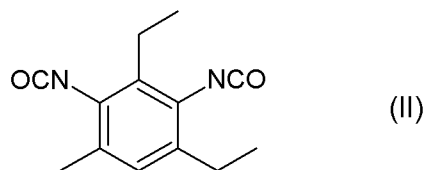
Patentansprüche

1. Carbodiimide mit endständigen Harnstoff- und/oder Urethangruppen der Formel

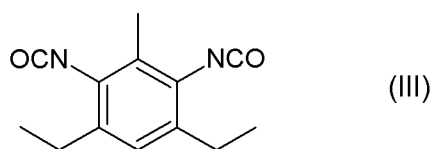


- 5 - in der R gleich oder verschieden sein kann und ausgewählt ist aus der Gruppe der -NHCONHR^I-, -NHCONR^IR^{II}- und -NHCOOR^{III}-Reste, wobei R^I und R^{II} gleich oder verschieden sind und einen C₁ – C₂₂ – Alkyl-, C₆ – C₁₂ – Cycloalkyl-, C₆ – C₁₈-Aryl- oder C₆ – C₁₈ -Aralkylrest bedeuten und R^{III} C₁ – C₂₂ - Alkyl, C₆ – C₁₂ -Cycloalkyl, C₆ – C₁₈ -Aryl oder C₆ – C₁₈ –Aralkyl, oder einem ungesättigten Alkylrest mit 2-22, bevorzugt 12-20, besonders
10 bevorzugt 16-18 Kohlenstoffatomen, oder einem Alkoxypolyoxyalkylenrest entspricht,
- R¹, R² und R³ jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und
- n = 0 bis 20, bevorzugt n = 1 bis 10 bedeutet.
- 15 2. Carbodiimide nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R ein -NHCOOR^{III}- Rest mit R^{III} ein Alkoxypolyoxyalkylen oder ein ungesättigter Alkylrest mit 18 Kohlenstoffatomen ist, und R¹, R² und R³ jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und n = 0 bis 20, bevorzugt n = 1 bis 10, besonders bevorzugt n = 1 bis 4, ganz besonders
20 bevorzugt n = 2 bis 3.
3. Carbodiimide nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R ein -NHCOOR^{III}- Rest, wobei R^{III} ein C₁ – C₂₂ - Alkyl, bevorzugt C₁ – C₆ – Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder i-Propyl, C₆ – C₁₂ -Cycloalkyl, bevorzugt C₆ – Cycloalkyl ist, und R¹, R² und R³ jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht,
25 wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und n = 0 bis 20, bevorzugt n = 1 bis 10, besonders bevorzugt n = 3 bis 8 , bedeutet.
4. Carbodiimide nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^{III} ein Polyethylenglykolmonomethylether mit Molmassen von 200 - 600 g/mol, bevorzugt von 350 - 550 g/mol ist.

5. Carbodiimide nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der NCN-Gehalt im Carbodiimid 2 - 14 Gew.-%, bevorzugt 4 - 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 - 8 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 5 - 7 Gew.-% beträgt.
6. Carbodiimide nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der NCN-Gehalt im Carbodiimid 2 - 14 Gew.-%, bevorzugt 4 - 14 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 10 - 13 Gew.-% beträgt.
7. Carbodiimide nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese mittlere Molmassen (M_w) von 1000 - 5000 g/mol, bevorzugt 1500 - 4000 g/mol, besonders bevorzugt 2000 - 3000 g/mol aufweisen.
8. Carbodiimide nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Polydispersität $D = M_w/M_n$ von 1,2 - 2, bevorzugt von 1,4 - 1,8, aufweisen.
9. Verfahren zur Herstellung der Carbodiimide nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass Diisocyanate der Formel

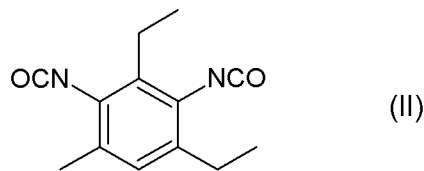


und/oder der Formel

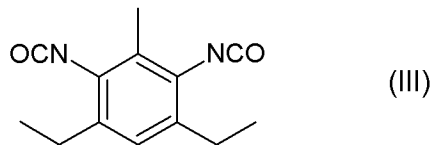


unter Abspaltung von Kohlendioxid bei Temperaturen von 80 °C bis 200 °C in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls Lösungsmittel carbodiimidisiert werden und anschließend die freien NCO-Funktionalitäten mit primären oder sekundären Aminen oder Alkoholen endfunktionalisiert werden.

10. Verfahren zur Herstellung der Carbodiimide nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass zuerst eine partielle, vorzugsweise < 50% ige Endfunktionalisierung der freien NCO-Gruppen mit primären oder sekundären Aminen oder Alkoholen und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkoholen in den aromatischen Diisocyanaten der Formel (II)



und/oder der Formel (III)



durchgeführt wird und anschließend eine Carbodiimidisierung unter Abspaltung von Kohlendioxid bei Temperaturen von 80 °C bis 200 °C in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls Lösungsmittel erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, dass die Carbodiimidisierung bei Temperaturen von 80 - 200°C, vorzugsweise 120 - 140 °C, vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, und anschließend gegebenenfalls nach Abdestillation des Katalysators bei Temperaturen von 50 - 120 °C und des nicht umgesetzten Diisocyanats, bei Temperaturen von 160 - 180 °C die restlichen NCO-Gruppen des Carbodiimides mit aliphatischen und/oder aromatischen Aminen, Alkoholen und/oder Alkoxy-polyoxyalkylenalkoholen, vorzugsweise Polyethylenmonomethylether und/oder Oleyalkohol, bei Temperaturen von 80 - 140 °C gegebenenfalls in Anwesenheit eines PU-Katalysators umgesetzt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, dass die Carbodiimidisierung bei Temperaturen von 80 - 200°C, vorzugsweise 120 - 140 °C, vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, anschließend zur Unterbrechung der Carbodiimidisierung die Temperatur der Reaktionsmischung auf 50 - 120 °C, bevorzugt 60 - 100 °C, besonders bevorzugt auf 80 - 90 °C reduziert wird und gegebenenfalls nach Zugabe eines Lösemittels, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Alkylbenzole, besonders bevorzugt Toluol, die freien endständigen Isocyanatgruppen der Carbodiimide mit aliphatischen und/oder aromatischen Aminen, Alkoholen und/oder Alkoxy-polyoxyalkylenalkoholen abreagieren.

13. Verfahren zur Herstellung der Carbodiimide nach einem der Ansprüche 9 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus Diisocyanaten der Formel (II) und (III) im Verhältnis 70 : 30 bis 90 : 10 carbodiimidisiert wird.
14. Verfahren zur Herstellung der Carbodiimide nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze nach der Carbodiimidisierung bevorzugt auf Pastillierbändern pastilliert wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass bei den Carbodiimiden nach Anspruch 3, $R^{III} = \text{Cyclohexyl}$ ist.
16. Zusammensetzung enthaltend
- 10 - mindestens ein esterbasiertes Polymer, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Polyesterpolyole, der esterbasierten thermoplastischen Polyurethane, der Polyurethan-Elastomere, der PU-Klebstoffe, der PU-Gießharze, der Polyethylenterephthalate (PET), der Polybutylenterephthalate (PBT), der Polytrimethylenterephthalate (PTT), Copolyester, der thermoplastischen Polyester-Elastomere (TPE E), der Ethylenvinylacetate (EVA), der Polymilchsäuren (PLA), der Polybutylenadipat-Terephthalate (PBAT), der Polybutylensuccinate (PBS), der PLA-Derivate und/oder der Polyhydroxyalkanoate (PHA)
- 15 und
- 20 - mindestens ein Carbodiimid nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 16 dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Carbodiimides 0,1 - 5 Gew.%, bevorzugt 0,5 - 3 Gew.%, besonders bevorzugt 1 - 2 Gew.%, beträgt.
18. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass Carbodiimide nach Anspruch 3 zu den esterbasierten Polymeren ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polytrimethylenterephthalat (PTT), thermoplastische Polyurethane (TPU), Copolyester, wie das modifizierte Polyester aus Cyclohexandiol und Terephthalsäure (PCTA), thermoplastische Polyester Elastomere (TPE E), Ethylenvinylacetat (EVA), Polymilchsäure (PLA) Polybutylenadipat-Terephthalate (PBAT), Polybutylen-
- 25
- 30

succinate (PBS), PLA-Derivate und/oder Polyhydroxyalkanoate (PHA) mittels Feststoffdosieraggregat zugegeben werden.

19. Verwendung der Carbodiimide nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in esterbasierten Polyolen, in Polyethylenterephthalat (PET), in 5 Polybutylenterephthalat (PBT), in Polytrimethylenterephthalat (PTT), in Copolyestern, in thermoplastischen Polyester-Elastomeren (TPE E), in Ethylvinylacetat (EVA), in Polymilchsäure (PLA) und/oder in PLA-Derivaten, in Polybutylenadipat-Terephthalaten (PBAT), in Polybutylensuccinaten (PBS), in 10 Polyhydroxyalkanoaten (PHA), in Blends, in Triglyceriden, vorzugsweise Trimethylolpropantrioleat (TMP-Oleat), in Ölformulierungen für die Schmierstoffindustrie, in thermoplastischen Polyurethanen (TPU), in Polyurethan-Elastomeren, in PU-Klebstoffen, in PU-Gießharzen, in PU-Schäumen oder in PU-Beschichtungen für Holz, Leder, Kunstleder und Textilien, als Schutz gegen hydrolytischen Abbau.
- 15 20. Verwendung der Carbodiimide nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Polymilchsäure (PLA).