

Neue Carbodiimide, 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 Polymeren vor allem in Folien zum Schutz vor hydrolytischem Abbau.

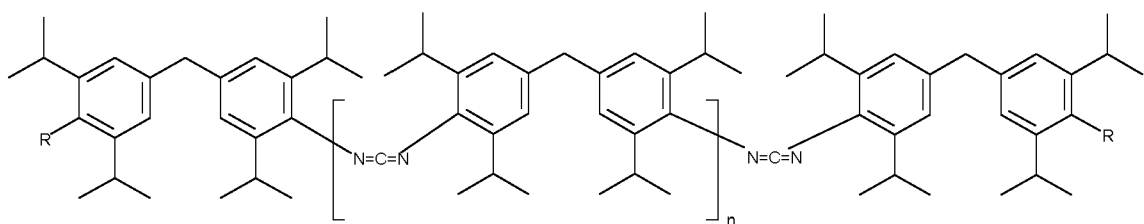
- 5 Carbodiimide haben sich in vielen Anwendungen bewährt, z.B. als Hydrolyseschutzmittel für Ester-basierte Thermoplasten, Polyole, Polyurethane, etc..

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 (Off-Gassing). 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-, oder PLA-
 10 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.

20 Es besteht daher die Aufgabe an neuen sterisch anspruchsvollen, leicht herstellbaren und leicht verarbeitbaren Carbodiimiden, welche eine hohe thermische Stabilität und ein sehr geringes Off-Gassing aufweisen und vor allem in Folienanwendungen eingesetzt werden können.

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

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



(I)

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 einem C₁ – C₂₂ – Alkyl-, C₆ – C₁₂ -Cycloalkyl-, C₆ – C₁₈ -Aryl- oder C₇ – C₁₈ -Aralkylrest entsprechen und R^{III} einem C₁ – C₂₂ – Alkyl-, bevorzugt C₁ – C₆ – Alkyl-, besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl- oder i-Propyl-, C₆ – C₁₂ – Cycloalkyl-, bevorzugt C₆ –Cycloalkyl-, C₆ – C₁₈ -Aryl oder C₇ – C₁₈ -Aralkylrest, sowie einem ungesättigten Alkylrest (z.B. einen Oleylrest) mit 2 - 22, bevorzugt 12 - 20, besonders bevorzugt 16 - 18 Kohlenstoffatomen, oder ein Alkoxyalkylenrest entspricht, und
- n = 0 bis 20, bevorzugt n = 1 bis 15 ist.

Der Carbodiimid-Gehalt (NCN-Gehalt, gemessen durch Titration mit Oxalsäure) der erfindungsgemäßen Carbodiimide liegt vorzugsweise bei 2 - 10 Gew.%.

Der Begriff C₇ – C₁₈ -Aralkylrest bedeutet, dass der Arylrest über eine Alkylfunktionalität an den Stickstoff in der Endgruppe R im Fall von R^I und R^{II} und im Fall von R^{III} an den Sauerstoff in der Endgruppe R gebunden ist.

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

Bevorzugt sind Carbodiimide der Formel (I) mit R = -NHCOOR^{III}-Rest mit R^{III} ein Alkoxyalkylen oder ein ungesättigter Alkylrest mit 18 Kohlenstoffatomen ist, und n = 0 bis 20, bevorzugt n = 1 bis 10, besonders bevorzugt n = 2 bis 8, ganz besonders bevorzugt n = 3 bis 6.

Der Carbodiimid-Gehalt dieser bevorzugten Carbodiimide liegt vorzugsweise bei 2 - 8 Gew.%, besonders bevorzugt bei 3 - 6 Gew.%, ganz besonders bevorzugt bei 4 - 5 Gew.%.

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, C₆ – C₁₂ -Cycloalkyl, bevorzugt C₆ –Cycloalkyl ist und n = 0 bis 15, bevorzugt n = 1 bis 15, besonders bevorzugt n = 2 bis 10, ganz besonders bevorzugt n = 3 bis 8 bedeutet.

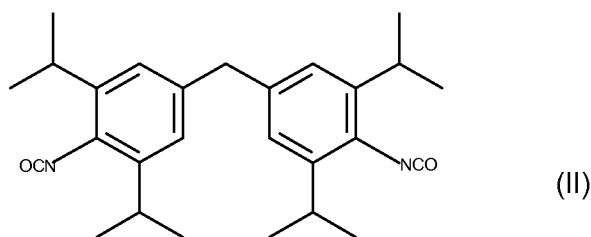
Der Carbodiimid-Gehalt dieser bevorzugten Carbodiimide liegt vorzugsweise bei 2 – 10 Gew.%, besonders bevorzugt bei 3 - 10 Gew.%, ganz besonders bevorzugt bei 4 – 8 Gew.%.

Die erfindungsgemäßen Carbodiimide weisen darüber hinaus vorzugsweise mittlere Molmassen (M_w) von 1000 - 10000 g/mol, bevorzugt 2000 - 8000 g/mol, besonders bevorzugt 3000 - 6000 g/mol auf.

Weiterhin sind Carbodiimide bevorzugt, die eine Polydispersität $D = M_w/M_n$ von 1,2 - 2,5, besonders bevorzugt von 1,4 - 1,8 aufweisen.

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 erfindungsgemäßen Carbodiimide durch die Carbodiimidisierung von aromatischen Diisocyanaten der Formel (II)



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 und/oder Alkoholen und/oder Alkoxyalkoxyalkylenalkoholen.

Die für die Herstellung der Diisocyanate notwendigen aromatischen Diamine können - wie dem Fachmann bekannt- über eine Friedel-Crafts-Alkylierung der entsprechenden 4,4'- Diaminodiphenylmethan mit Propen hergestellt werden. Bei den aromatischen Diaminen handelt es sich um handelsübliche Verbindungen, die z.B. bei der Firma Lonza AG unter dem Handelsnamen Lonzacure® M-DIPA erhältlich sind.

Anschließend werden diese Diamine mit Phosgen zum entsprechenden Diisocyanat der Formel (II), M-DIPI, umgesetzt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Carbodiimide können die Diisocyanate der Formel (II), M-DIPI, bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise Temperaturen von 80 – 200 °C, besonders bevorzugt von 100 bis 180°C, ganz besonders bevorzugt von 140 – 160°C, zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxid-
5 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 Phosphor-
verbindungen werden vorzugsweise Phospholenoxide, Phospholidine oder Phospholin-
10 oxide sowie die entsprechenden Phospholensulfide verwendet. Ferner 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
15 durchgeführt werden. Als Lösemittel werden vorzugsweise Alkylbenzole, Paraffinöle, Polyethylenglykoldimethylether, Ketone oder Lactone eingesetzt.

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.

20 Anschließend werden die freien endständigen Isocyanatgruppen der Carbodiimide mit primären oder sekundären aliphatischen und/oder aromatischen Aminen, Alkoholen und/oder Alkoxyalkoxyalkylenalkoholen vorzugsweise in einem geringem Überschuss an -NH-, -NH₂- und/oder -OH-Gruppen, gegebenenfalls in Anwesenheit eines dem Fachmann bekannten PU-Katalysators, vorzugsweise tert. Aminen oder Organozinn-
25 Verbindungen, besonders bevorzugt DBTL (Dibutylzinndilaurat oder DOTL (Dioctylzinndilaurat), abreagiert. Das Stoffmengen-Verhältnis von Aminen, Alkoholen und/oder Alkoxyalkoxyalkylenalkoholen zu Carbodiimiden liegt vorzugsweise bei 1,005 – 1,05 : 1, besonders bevorzugt bei 1,01 – 1,03 : 1, bezogen auf die vorhandenen N=C=O-Gruppen.

30 Als Alkohole sind Ethanol und Cyclohexanol bevorzugt.

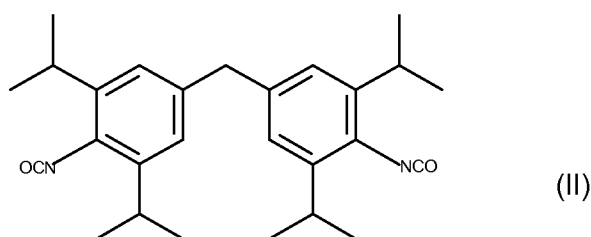
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zur Unterbrechung der Carbodiimidisierung die Temperatur der Reaktionsmischung auf 50 - 120 °C, bevorzugt 60 - 100 °C, besonders bevorzugt auf 80 - 90 °C reduziert und gegebenenfalls nach Zugabe eines Lösemittels, bevorzugt ausgewählt 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 -NH-, -NH₂- und/oder -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, besonders bevorzugt bei 1,01 - 1,03 : 1 bezogen auf die vorhandenen N=C=O-Gruppen.

- 10 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.

- 15 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)



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

- 25 Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Carbodiimide nach ihrer Herstellung gereinigt. Die Reinigung der Rohprodukte kann destillativ und/oder mittels Extraktion mit Lösemitteln und/oder mittels Umkristallisation in 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.

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 C₁ – C₂₂ - Alkyl, bevorzugt C₁ – C₆ – Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder i-Propyl, C₆ – C₁₂ -Cycloalkyl, besonders bevorzugt C₆-Cycloalkyl ist und n = 0 bis 20, bevorzugt n = 1 bis 15, besonders bevorzugt n = 2 - 10, ganz besonders bevorzugt n = 3 bis 8 ist, bei dem die Schmelze nach der Carodiimidisierung und gegebenenfalls Aufreinigung bevorzugt auf Pastillierbändern 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.

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 vorzugsweise 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), in Polyamid (PA) wie z. B. Polyamid 6, 6.6, 6.10, 6.12, 10, 11, 12 oder in Blends, wie vorzugsweise PA/PET- oder PHA/PLA-Blends. Hierbei handelt es sich um kommerziell erhältliche Polymere.

Die Konzentration der erfindungsgemäßen Carbodiimide der Formel (I) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,1 - 10 Gew.%, bevorzugt 1 - 5 Gew.%, besonders bevorzugt 1 - 3 Gew.%.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, bei dem die erfindungsgemäßen Carbodiimide der Formel (I) mit R = -NHCOOR^{III}, mit R^{III} gleich C₁ – C₂₂ - Alkyl, bevorzugt C₁– C₆ – Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder i-Propyl, C₆ – C₁₂-Cycloalkyl, bevorzugt C₆ –Cycloalkyl ist und n = 0 bis 20, bevorzugt n = 1 bis 15, besonders bevorzugt n = 2 bis 10, ganz 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),
5 Polybutylenadipat-Terephthalat (PBAT), Polybutylensuccinat (PBS), Polymilchsäure (PLA) und/oder PLA-Derivate, Polyhydroxyalkanoate (PHA), in Polyamid (PA) wie z. B. Polyamid 6, 6.6, 6.10, 6.12, 10, 11, 12 oder in Blends, wie z.B. PA/PET- oder PHA/PLA-Blends, mittels Feststoffdosieraggregaten zugegeben werden.

10 Feststoffdosieraggregate im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise: Ein-, Zwei- und Mehrwellenextruder, kontinuierlich arbeitenden Co-Kneter (Typ Buss) und diskontinuierlich arbeitenden Kneter, z.B. Typ Banbury und andere in der Polymerindustrie üblichen Aggregate.

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

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.

20 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.

25 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.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Carbodiimide in esterbasierten Polyolen, Polyethylenterephthalat
30 (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polytrimethylenterephthalat (PTT), Copolyestern, wie das modifizierte Polyester aus Cyclohexandiol und Terephthalsäure (PCTA), thermoplastischen Polyester Elastomeren (TPE E), Ethylenvinylacetat (EVA), Polymilchsäure (PLA) und/oder PLA-Derivaten, Polyhydroxyalkanoaten (PHA), Polybutylenadipat-Terephthalat (PBAT), Polybutylensuccinat (PBS), in Polyamid (PA) wie
35 z. B. Polyamid 6, 6.6, 6.10, 6.12, 10, 11, 12 oder in Blends, wie z.B. PA/PET- oder

PHA/PLA-Blends, 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.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind zudem Folien enthaltend mindestens einen Polyester, ausgewählt aus der Gruppe Polyethylenterephthalat (PET), Ethylenvinylacetat (EVA), Polyethylennaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat (PBT), Polytrimethylenterephthalat (PTT) und/oder Polycyclohexandimethanol-terephthalat (PCT) und 1,0 – 3,0 Gew.% mindestens ein erfindungsgemäßes Carbodiimid, bezogen auf den Polyester.

10 Die Herstellung der Folie erfolgt vorzugsweise durch Vermischen des erfindungsgemäßen Carbodiimids oder gegebenenfalls eines Carbodiimid-Masterbatches mit dem Polyester in der Schmelze und anschließender Schmelzextrusion, siehe auch EP-A 2262000.

Für die Schmelzextrusion sind folgenden Geräte einsetzbar: Einwellen-, Doppelwellen- oder Mehrwellenextruder, Planetenextruder, Kaskadenextruder, kontinuierlich arbeitende Co-Knetter (Typ Buss) und diskontinuierlich arbeitende Knetter, z.B. Typ Banbury und andere in der Polymerindustrie übliche Aggregate.

Die Folien können dabei in beliebiger Dicke hergestellt werden. Bevorzugt sind jedoch Schichtdicken zwischen 25 und 300 Mikrometer.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Folie in Solarzellen und dort vorzugsweise zum Abdichten und damit zum Schutz vor Umgebungseinflüssen, wie z.B. Feuchtigkeit und dem Eindringen von Fremdkörpern.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind auch Formmassen aus Polyamid (PA) 25 enthaltend 1,0 - 3,0 Gew.% des erfindungsgemäßen Carbodiimids, bezogen auf das Polyamid, und gegebenenfalls weitere Additive und Füll- und/oder Verstärkungsstoffe, vorzugsweise Glasfaser.

Erfindungsgemäss bevorzugte Polyamide sind teilkristalline oder amorphe Polyamide, die ausgehend von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder Lactamen mit wenigstens 5 30 Ringgliedern oder entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden können. Als Edukte kommen bevorzugt aliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren, besonders bevorzugt Adipinsäure, 2,2,4-Trimethyladipinsäure, 2,4,4-Trimethyladipinsäure,

Azelainsäure, Sebazinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, aliphatische und/oder aromatische Diamine, besonders bevorzugt Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,9-Nonandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, die Isomeren Diaminodicyclohexylmethane, Diaminodicyclohexylpropane, Bis-aminomethyl-cyclohexan, Phenylendiamine, Xylylendiamine, Aminocarbonsäuren, insbesondere Aminocaprinsäure, oder die entsprechenden Lactame in Betracht. Copolyamide aus mehreren der genannten Monomeren sind eingeschlossen.

Besonders bevorzugt ist Polyamid 6 oder Polyamid 6.6, ganz besonders bevorzugt wird Polyamid 6.6 eingesetzt.

Es können außerdem Anteile von rezyklierten Polyamid-Formmassen und / oder Faserrezyklaten enthalten sein.

Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität von 2,3 bis 4,0 besonders bevorzugt von 2,7 bis 3,5 auf, wobei die relative Viskosität an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C bestimmt bzw. gemessen werden kann.

Additive im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Stabilisatoren, Antistatika, Fließhilfsmittel, Entformungsmittel, Brandschutzadditive, Emulgatoren, Nukleierungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Farbstoffe, Pigmente, Verzweiger, Kettenverlängerer oder Additive zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeiten. Die Additive können alleine oder in Mischung bzw. in Form von Masterbatchen eingesetzt werden.

Als Füllstoff oder Verstärkungstoff können einzeln oder auch als Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Füllstoffen und/oder Verstärkungstoffen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Füllstoffe und/oder Verstärkungstoffe der Reihe Talk, Glimmer, Silikat, Quarz, Titandioxid, Wollastonit, Kaolin, amorphe Kieselsäuren, Magnesiumcarbonat, Kreide, Feldspat, Bariumsulfat, Glaskugeln und/oder faserförmige Füllstoffe und/oder Verstärkungstoffe auf der Basis von Kohlenstofffasern und/oder Glasfasern eingesetzt.. Besonders bevorzugt werden mineralische teilchenförmige Füllstoffe auf der Basis von Talk, Glimmer, Silikat, Quarz, Titandioxid, Wollastonit, Kaolin, amorphe Kieselsäuren, Magnesiumcarbonat, Kreide, Feldspat, Bariumsulfat und/oder Glasfasern eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden mineralische teilchenförmige Füllstoffe auf der Basis von Talk, Wollastonit, Kaolin und/oder Glasfasern eingesetzt.

Insbesondere bevorzugt werden ferner auch nadelförmige mineralische Füllstoffe eingesetzt. Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird erfindungsgemäß ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel seien nadelförmige Wollastonite genannt. Bevorzugt weist dieses Mineral ein

5 Länge : Durchmesser - Verhältnis von 2:1 bis 35:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 19:1, insbesondere bevorzugt von 4:1 bis 12:1 auf. Die mittlere Teilchengröße der erfindungsgemäßen nadelförmigen Mineralien liegt bevorzugt bei kleiner 20 µm, besonders bevorzugt bei kleiner 15 µm, insbesondere bevorzugt bei kleiner 10 µm, bestimmt mit einem CILAS GRANULOMETER.

- 10 Der eingesetzte Füllstoff und/oder Verstärkungsstoff kann auch Oberflächen-modifiziert sein, wie beschrieben in EP-A 2562219.

Die erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt einzusetzenden Glasfasern können entweder eine kreisförmige Querschnittsfläche und einen Filament-Durchmesser von 6 bis 18 µm, bevorzugt zwischen 9 und 15 µm, oder eine flache Gestalt und nicht-

15 kreisförmige Querschnittsfläche, deren Hauptquerschnittsachse eine Breite im Bereich von 6 – 40 µm und deren Nebenquerschnittsachse eine Breite im Bereich von 3 – 20 µm besitzt, aufweisen. Die Glasfaser wird bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der E-Glasfasern, A-Glasfasern, C-Glasfasern, D-Glasfasern, S-Glasfasern und / oder R-Glasfasern.

- 20 Die Glasfasern können als Endlosfasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern zugesetzt werden. Die Fasern können mit einem geeigneten Schlichtesystem, enthaltend u.a. bevorzugt Haftvermittler insbesondere auf Silanbasis ausgerüstet sein, wie beispielsweise beschrieben in EP-A 2562219.

- 25 Für die Ausrüstung der Füllstoffe werden bevorzugt Silanverbindungen im Allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% bezogen auf den mineralischen Füllstoff zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

- 30 Die teilchenförmigen Füllstoffe können bedingt durch die Verarbeitung zur Formmasse bzw. Formkörper in der Formmasse bzw. im Formkörper einen kleineren d_{97} - bzw. d_{50} -Wert aufweisen, als die ursprünglich eingesetzten Füllstoffe. Die Glasfasern können bedingt durch die Verarbeitung zur Formmasse bzw. Formkörper in der Formmasse bzw. im Formkörper kürzere Längenverteilungen als ursprünglich eingesetzt aufweisen.

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

Ausführungsbeispiele

Getestet wurden:

- 1) CDI (A): ein Carbodiimid gemäß Formel (I) mit $R = \text{NCO}$ und $n > 20$, mit einem NCN-Gehalt von ca. 11 Gew.% und mit einem NCO-Gehalt von < 1 Gew.%, Vergleich.
- 5 2) CDI (B): ein Carbodiimid der Formel (I) mit $R = -\text{NHCOOR}^{\text{III}}$ und $R^{\text{III}} = \text{Cyclohexyl}$, mit einem NCN-Gehalt von ca. 6 Gew.% und $n = \text{ca. } 3$, erfindungsgemäß.

Herstellung des Carbodiimides CDI (A), Vergleich

10 In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 250 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffstrom 92 g des Diisocyanats der Formel (II), M-DIPI, vorgelegt. Nach Zugabe von 50 mg 1-Methyl-phospholenoxid wurde auf 160 °C erwärmt. Im Anschluss wurde bei 160 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid solange carbodiimidisiert bis ein NCO-Gehalt von ca. 1 Gew.% erreicht worden war. Das erhaltene Produkt war bei 160° nicht mehr rührbar. Die Viskosität bei 140 °C betrug > 1000 Pas, so dass keine Pastillierung möglich
15 war.

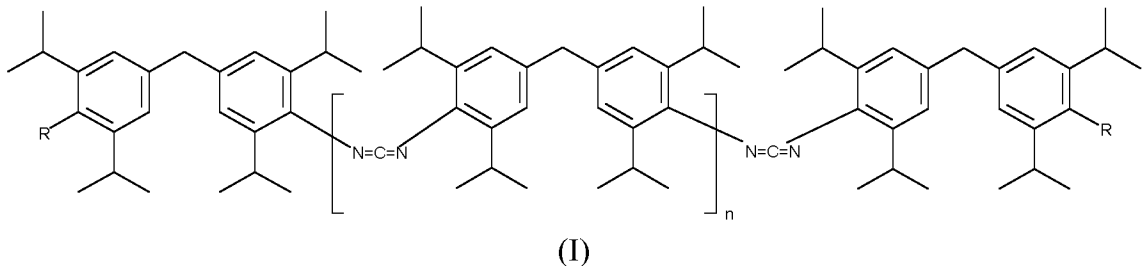
Herstellung des erfindungsgemäßen Carbodiimides CDI (B)

20 In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten 250 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffstrom 92 g des Diisocyanats der Formel (II), M-DIPI, vorgelegt. Nach Zugabe von 50 mg 1-Methyl-phospholenoxid wurde auf 160 °C erwärmt. Im Anschluss wurde bei 160 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid solange carbodiimidisiert bis ein NCO-Gehalt von ca. 6 Gew.% erreicht worden war. Schließlich wurde die Reaktionsmischung auf ca. 90 - 100°C gekühlt und die endständigen NCO-Gruppen mit Cyclohexanol in Toluol als Lösungsmittel abreagiert (freier NCO-Gehalt $< 0,1 \%$). Nach der destillativen Abtrennung
25 des Toluols wurde ein Produkt mit einem NCN-Gehalt von ca. 6 Gew.% erhalten. Dieses war bei 160° noch sehr gut rührbar und konnte einwandfrei pastilliert werden. Die Viskosität bei 140 °C betrug < 10 Pas. Die mittlere Molmasse betrug ca. 3000 g/mol.

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Carbodiimide im Vergleich zum Stand der Technik handhabbare Viskositäten in der Schmelze aufzeigen und dadurch
30 überhaupt eine großtechnische Herstellung möglich ist. Darüber hinaus haben diese den Vorteil, dass sie auf einer günstigeren Rohstoffbasis basieren.

Patentansprüche

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



5

10

- in der R gleich oder verschieden sein kann und ausgewählt ist aus der Gruppe der $\text{-NHCONHR}^{\text{I}}$ -, $\text{-NHCONR}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}}$ - und $\text{-NHCOOR}^{\text{III}}$ -Reste, wobei R^{I} und R^{II} gleich oder verschieden sind und einem $\text{C}_1 - \text{C}_{22}$ -Alkyl-, $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ -Cycloalkyl-, $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ -Aryl- oder $\text{C}_7 - \text{C}_{18}$ -Aralkylrest entsprechen und R^{III} einem $\text{C}_1 - \text{C}_{22}$ -Alkyl-, $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ -Cycloalkyl-, $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ -Aryl- oder $\text{C}_7 - \text{C}_{18}$ -Aralkylrest, oder einem ungesättigten Alkylrest mit 2-22, bevorzugt 12-20, besonders bevorzugt 16-18 Kohlenstoffatomen, oder einem Alkoxypolyoxyalkylenrest entspricht, und
- $n = 0$ bis 20, bevorzugt $n = 1$ bis 15 bedeutet.

15

2. Carbodiimide nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R ein $\text{-NHCOOR}^{\text{III}}$ -Rest mit R^{III} ein Alkoxypolyoxyalkylen oder ein ungesättigter Alkylrest mit 18 Kohlenstoffatomen ist, und $n = 0$ bis 20, bevorzugt $n = 1$ bis 10, besonders bevorzugt $n = 2$ bis 8, ganz besonders bevorzugt $n = 3$ bis 6 ist.

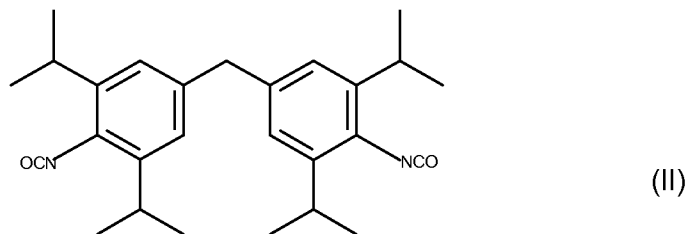
20

3. Carbodiimide nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R ein $\text{-NHCOOR}^{\text{III}}$ -Rest ist, wobei R^{III} $\text{C}_1 - \text{C}_{22}$ -Alkyl, bevorzugt $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder i-Propyl, $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, ganz besonders bevorzugt C_6 -Cycloalkyl ist, und $n = 0$ bis 15, bevorzugt $n = 1$ bis 15, besonders bevorzugt $n = 2$ bis 10, ganz besonders bevorzugt $n = 3$ bis 8 bedeutet.

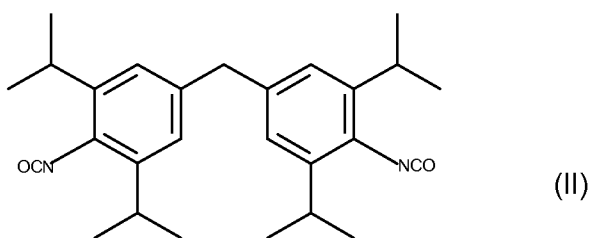
25

4. Carbodiimide nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der NCN-Gehalt im Carbodiimid 2 - 8 Gew.-%, bevorzugt 3 - 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 - 5 Gew.% beträgt.

5. Carbodiimide nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der NCN-Gehalt im Carbodiimid 2 - 10 Gew.-%, bevorzugt 3 - 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 4 - 8 Gew.-%, beträgt.
6. Carbodiimide nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass diese mittlere Molmassen (M_w) von 1000 - 10000 g/mol, bevorzugt 2000 - 8000 g/mol, besonders bevorzugt 3000 - 6000 g/mol aufweisen.
7. Verfahren zur Herstellung der Carbodiimide nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass Diisocyanate der Formel (II)



- 10 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 und/oder Alkoholen endfunktionalisiert werden.
8. Verfahren zur Herstellung der Carbodiimide nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass zuerst eine partielle, vorzugsweise < 50% ige Endfunktionalisierung der freien NCO-Gruppen mit primären oder sekundären Aminen und/oder Alkoholen und/oder Alkoxyalkoxyalkylenalkoholen in den aromatischen Diisocyanaten der Formel (II)



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.

9. Verfahren zur Herstellung der Carbodiimide nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze nach der Herstellung auf Pastillierbändern pastilliert wird.
10. Zusammensetzung enthaltend
- 5 - mindestens ein esterbasiertes Polymer, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Polyesterpolyole, der esterbasierten thermoplastischen Polyurethane, der Polyurethan-Elastomere, der PU-Klebstoffe, der PU-Gießharzen, der Polyamide (PA), der Polyethylenterephthalate (PET), der Polybutylenterephthalate (PBT), der Polytrimethylenterephthalate (PTT),
- 10 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)
- und
- 15 - mindestens ein Carbodiimid nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Carbodiimides 0,1 - 10 Gew.%, bevorzugt 1 - 5 Gew.%, besonders bevorzugt 1 - 3 Gew.% beträgt.
12. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen nach Anspruch 10 oder 11,
- 20 dadurch gekennzeichnet, dass Carbodiimide nach Anspruch 3 zu den esterbasierten Polymeren ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polytrimethylenterephthalat (PTT), Polyamide (PA), thermoplastische Polyurethane (TPU), Copolyester, modifizierte Polyester aus Cyclohexandiol und Terephthalsäure
- 25 (PCTA), thermoplastische Polyester Elastomere (TPE E), Ethylenvinylacetat (EVA), Polymilchsäure (PLA), Polybutylenadipat-Terephthalate (PBAT), Polybutylensuccinate (PBS), PLA-Derivate und/oder Polyhydroxyalkanoate (PHA), mittels Feststoffdosieraggregat zugegeben werden.
13. Verwendung der Carbodiimide nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in
- 30 esterbasierten Polyolen, in Polyamiden (PA), in Polyethylenterephthalat (PET), in Polybutylenterephthalat (PBT), in Polytrimethylenterephthalat (PTT), in Copolyestern, in thermoplastischen Polyester-Elastomeren (TPE E), in

- 5 Ethylenvinylacetat (EVA), in Polymilchsäure (PLA) und/oder in PLA-Derivaten, in Polybutylenadipat-Terephthalaten (PBAT), in Polybutylensuccinaten (PBS), in Polyhydroxyalkanoaten (PHA), in Blends, 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.
14. Verwendung der Carbodiimide nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Folien, insbesondere in Folien für Solarzellen.
- 10 15. Folien enthaltend mindestens einen Polyester, ausgewählt aus der Gruppe Polyethylenterephthalat (PET), Ethylenvinylacetat (EVA), Polyethylennaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat (PBT), Polytrimethylene-terephthalat (PTT) und/oder Polycyclohexandimethanol-terephthalat (PCT) und 1,0 – 3,0 Gew.% mindestens eines Carbodiimids nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bezogen auf den Polyester.
- 15 16. Formmassen aus Polyamid (PA) enthaltend 1,0 - 3,0 Gew.% eines Carbodiimids nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bezogen auf das Polyamid, und gegebenenfalls weitere Additive, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe.