

(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
16. November 2017 (16.11.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/194360 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 5/29 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01) *C08K 5/105* (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01) *C08L 29/14* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/060458

(22) Internationales Anmeldedatum:

03. Mai 2017 (03.05.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

16168729.8 09. Mai 2016 (09.05.2016) EP
16169225.6 11. Mai 2016 (11.05.2016) EP

(71) Anmelder: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
[DE/DE]; Kennedyplatz 1, 50569 Köln (DE).

(72) Erfinder: LAUFER, Wilhelm; Jahnring 10, 67158
Ellerstadt (DE). FACKLAM, Thomas; Max-Lieber-
mann-Str.20, 51375 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: COMPOSITIONS CONTAINING CARBODIIMIDE, ESTER AND PVC, PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNGEN ENTHALTEND CARBODIIMID, ESTER UND PVC, DEREN HERSTELLUNG
UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to compositions containing carbodiimide, ester and PVC, and to the production and use
thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend Carbodiimid, Ester und PVC, deren Her-
stellung und Verwendung.



WO 2017/194360 A1

Zusammensetzungen enthaltend Carbodiimid, Ester und PVC, deren Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend Carbodiimid, Ester und PVC, deren Herstellung und Verwendung.

5 Mit dem Begriff "Weichmacher" (engl.: "plasticizer") werden in der chemisch-technischen Literatur Substanzen bezeichnet, die in der Lage sind, einen harten, spröden Stoff allein durch ihre Zumischung in eine weiche, dehnbare, zähe oder elastische Zubereitung zu überführen. Der Begriff wird in sehr vielen, unterschiedlichen Zusammenhängen verwendet. So ist er in der Betonverarbeitung (siehe zum Beispiel WO 98 58 887 A1)
10 ebenso üblich, wie bei der Herstellung von Raketentreibstoffen (siehe zum Beispiel US 3,617,400). Im engeren Sinne werden mit dem Begriff "Weichmacher" in der Polymerverarbeitung eingesetzte Additive bezeichnet, die die mechanischen Eigenschaften von thermoplastischen Polymeren im oben genannten Sinne verändern können. Beispiele für Polymere, die mit Weichmachern verarbeitet werden, sind Polyvinylchlorid, Vinylchlorid-
15 basierte Copolymere, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetate, Polyvinylbutyral, Polyacrylate, Polyamide, Polylactide, Polyurethan, Cellulose und seine Derivate und Kautschukpolymere, wie Acrylnitrilbutadienkautschuk, Chloroprenkautschuk, Styrol-butadienkautschuke, chloriertes Polyethylen, Ethylen-Propylen-Kautschuk, Acrylatkautschuk, Naturkautschuk und/oder Epichlorhydrinkautschuk. Bevorzugt ist Poly-
20 vinylchlorid.

Diverse Ester, wie beispielsweise Alkylester der Benzoesäure, Dialkylester aliphatischer Dicarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäurediester, Polyester von aliphatischen Dicarbonsäuren mit aliphatischen Di-, Tri- und Tetrolen, deren Endgruppen unverestert oder mit monofunktionellen Reagenzien, bevorzugt Monoalkoholen oder Monocarbonsäuren, verestert
25 sind und deren zahlenmittlere Molmasse 1 000 - 20 000 g/mol beträgt, Trialkylester der Zitronensäure, acetylierte Trialkylester der Zitronensäure, Glycerinester, Benzoesäurediester von Mono-, Di-, Tri- oder Polyalkylenglycolen, Trimethylolpropanester, Pentaerythritolester, Dialkylester von Cyclohexandicarbonsäuren, Dialkylester der Terephthalsäure, Dialkylester der Phthalsäure, Trialkylester der Trimellitsäure, Carbonsäureester von Polyolen, Triarylester der Phosphorsäure, Diarylalkylester der Phosphorsäure,
30 Trialkylester der Phosphorsäure, oder Arylester von Alkansulfonsäuren sind dem Fachmann als Weichmacher für diverse thermoplastischen Polymere, sogenannte thermoplastische Kunststoffe bekannt.

Werden diese alleine eingesetzt, kann es im Kunststoff allerdings zu Stabilitätsproblemen führen. Hierbei spielt die Hydrolyse der als Weichmacher eingesetzten Ester durch Umgebungsfeuchtigkeit eine Rolle.

5 Diverse Carbodiimide haben sich in vielen Anwendungen bewährt, z.B. als Hydrolyseschutzmittel für thermoplastische Kunststoffe, Ester-basierte Polyole, Polyurethane, Triglyceride und Schmierstofföle etc. Sie haben allerdings den Nachteil von Emission von gesundheitsbedenklichen Gasen.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Zusammensetzungen bereitzustellen, die hydrolysebeständig und wenig flüchtig sind, somit Emissionen vermeiden und sich als Weichmacher für Kunststoffe, insbesondere PVC eignen, ohne dass diese dabei ihren sonstigen prägenden Eigenschaften verlieren.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die vorgenannten Aufgaben erfüllt sind, wenn eine Kombination bestimmter Ester, ausgewählt aus der Gruppe der

15 Ester der Benzoesäure, vorzugsweise Alkylester der Benzoesäure, Benzoesäuremonoester von C₈-C₁₂-Monoalkoholen, und Benzoesäurediester von Mono-, Di-, Tri- oder Polyalkylenglycolen,

Dialkylester aliphatischer Dicarbonsäuren,

Trialkylester aliphatischer Tricarbonsäuren, vorzugsweise der Zitronensäure, sowie acetylierte Trialkylester der Zitronensäure,

20 Dialkylester oder Trialkylester von aromatischen Di- oder Tricarbonsäuren, vorzugsweise der Terephthalsäure, der Phthalsäure oder der Trimellitsäure,

Dialkylester von Cyclohexandicarbonsäuren,

25 Polyester oder Carbonsäureester von aliphatischen Dicarbonsäuren, mit- aliphatischen Di-, Tri- und Tetrolen oder Polyolen, deren Endgruppen unverestert oder mit monofunktionellen Verbindungen, bevorzugt Monoalkoholen oder Monocarbonsäuren, verestert sind und deren zahlenmittlere Molmasse vorzugsweise 1 000 - 20 000 g/mol beträgt,

Glycerinester,

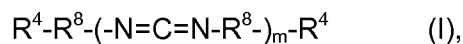
Trimethylolpropanester,

Pentaerythritolester,

Diarylalkylester, Triarylester und/oder Trialkylester der Phosphorsäure oder Arylester von Alkansulfonsäuren mit bestimmten Carbodiimiden eingesetzt wird.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Zusammensetzungen, enthaltend

(a) mindestens ein polymeres aromatisches Carbodiimid, der Formel (I)



in dem

10 m einer ganzen Zahl von 2 bis 500, bevorzugt 3 bis 20, ganz besonders bevorzugt 4 bis 10 entspricht,

R^8 C_1 - C_{12} -Alkyl- substituierte Arylene, C_7 - C_{18} -Alkylaryl-substituierte Arylene sowie gegebenenfalls C_1 - C_{12} -Alkyl- substituierte über Alkylengruppen verbrückte Arylene, die in Summe 7 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen sowie Arylen, und

15 R^4 $-NCO$, $-NCNR^5$, $-NHCONHR^5$, $-NHCONR^5R^6$ oder $-NHCOOR^7$ ist,

wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und einen C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_6 - C_{12} -Cycloalkyl-, C_7 - C_{18} -Aralkyl- oder Arylrest darstellen und R^7 einem C_1 - C_{22} -Alkyl-, C_6 - C_{12} -Cycloalkyl-, C_6 - C_{18} -Aryl oder C_7 - C_{18} -Aralkylrest, sowie einem ungesättigten Alkylrest mit 2 – 22 Kohlenstoffatomen oder einem Alkoxy-
20 oxyalkylenrest entspricht, und

(b) mindestens einen oder mehrerer Ester ausgewählt aus der Gruppe der C_9 - C_{10} -Alkylester der Benzoesäure, Di- (C_8 - C_{12})- Alkylester aliphatischer Dicarbonsäuren, vorzugsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure und/oder Sebazinsäure, Polyester von verzweigten oder unverzweigten C_2 bis C_8 aliphatischen Dicarbonsäuren, vorzugs-
25 weise Bernsteinsäure, Adipinsäure und/oder Sebazinsäure oder Gemische dieser Dicarbonsäuren, mit verzweigten oder unverzweigten C_2 - C_8 - aliphatischen Diole oder Polyole, oder deren Gemische, deren Endgruppen unverestert oder mit monofunktionellen Verbindungen, bevorzugt C_4 - C_{10} -Monoalkoholen oder C_2 - C_{18} - Mono-carbonsäuren, verestert sind und deren zahlenmittlere Molmasse vorzugsweise
30 1.000 – 20.000 g/mol beträgt, Tri(C_2 - C_6)-alkylester der Zitronensäure, acetylierte

Tri(C₂-C₆)-alkylester der Zitronensäure, Glycerinester, Benzoessäurediester von Mono-, Di-, Tri- oder Poly(C₂-C₃)-alkylenglycolen, Trimethylolpropanester, Pentaerythritolester, Di(C₈-C₁₂)-alkylester von Cyclohexandicarbonsäuren, Di(C₈-C₁₂)-alkylester der Terephthalsäure, Di(C₈-C₁₂)-alkylester der Phthalsäure, Tri(C₈-C₁₂)-alkylester der Trimellitsäure, Carbonsäureester von Polyolen, wie z.B. Tetra(C₄-C₈)-carbonsäureester des Pentaerythritols, Tri(C₆-C₁₀)-arylester der Phosphorsäure, Di(C₆-C₁₀)-aryl(C₈-C₁₂)-alkylester der Phosphorsäure, Tri(C₈-C₁₂)-alkylester der Phosphorsäure, oder (C₆-C₁₀)-Arylester von C₁₀-C₂₁-Alkansulfonsäuren und

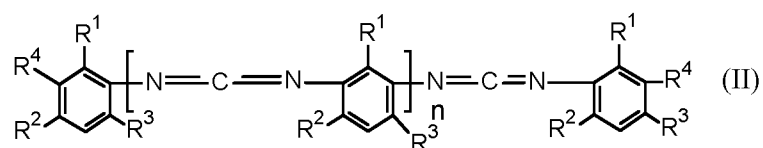
(c) Polyvinylchlorid oder Polyvinylbutyral, insbesondere Polyvinylchlorid.

Im Rahmen der Erfindung sind weitere Kunststoffe als Komponente (c) möglich, die ausgewählt sind aus der Reihe der Homo- und Copolymeren auf Basis von Ethylen, Propylen, Butadien, Polyvinylchlorid Styrol oder Acrylnitril. Besonders bevorzugt sind chloriertes Polyethylen, Nitrilkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Rubber, Styrol-Butadien-Elastomere.

Im Sinne der Erfindung ist der Begriff über Alkylengruppen verbrückte Arylene vorzugsweise so zu verstehen, dass die jeweiligen -N=C=N- Gruppen des Carbodimids über -Arylen (AR)-Alkylen (Alk)-Arylen (AR)- miteinander verknüpft sind, gemäß -N=C=N-AR-(Alk)-AR-N=C=N-.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Komponente c) Polyvinylchlorid oder Polyvinylbutyral, besonders bevorzugt Polyvinylchlorid.

Als polymere aromatische Carbodiimide (a) sind Carbodiimide mit endständigen Harnstoff- und/oder Urethangruppen der Formel



bevorzugt,

bei denen R⁴ gleich oder verschieden sein kann und ausgewählt ist aus der Gruppe der -NHCONHR⁵, -NHCONR⁵R⁶ oder -NHCOOR⁷,

wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und einen C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_6 - C_{12} -Cycloalkyl-, C_7 - C_{18} -Aralkylrest - oder Arylrest darstellen

R^7 einem C_1 - C_{22} - Alkyl-, C_6 - C_{12} -Cycloalkyl-, C_6 - C_{18} -Aryl oder C_7 - C_{18} -Aralkylrest, sowie einem ungesättigten Alkylrest mit 2 - 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 12-20, besonders bevorzugt 16-18 Kohlenstoffatomen, oder einem Alkoxypolyoxyalkylenrest entspricht,

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und $n = 1$ bis 10 bedeutet.

Bevorzugt sind Carbodiimide der Formel (II) mit $R^4 = -NHCOOR^7$, wobei R^7 ein Alkoxypolyoxyalkylenrest ist, R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und $n = 1$ bis 10, bevorzugt $n = 1$ bis 4, besonders bevorzugt $n = 1$ bis 3 ist.

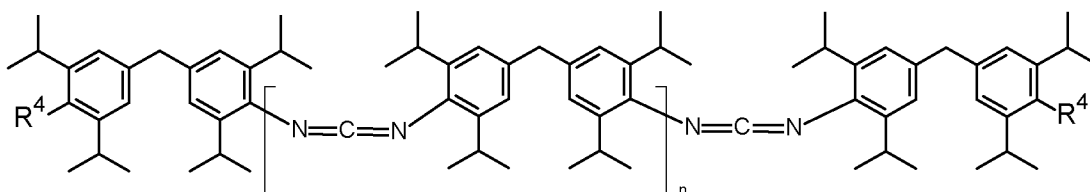
Bevorzugte Alkoxypolyoxyalkylenreste sind Polyethylenglykolmonomethylether mit Molmassen von 200 - 600 g/mol, besonders bevorzugt von 350 - 550 g/mol.

Der Carbodiimid-Gehalt (NCN-Gehalt, gemessen durch Titration mit Oxalsäure) der erfindungsgemäß eingesetzten Carbodiimide der Formel (II) liegt vorzugsweise bei 2 - 10 Gew.%, bevorzugt 4 - 8 Gew.%, besonders bevorzugt bei 5 - 7 Gew.%.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Carbodiimide der Formel (II) 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, bestimmt mittels GPC-Viskometrie.

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind Carbodiimide mit endständigen Harnstoff- und oder Urethangruppen der Formel (III) bevorzugt



(III)

in der

R^4 ausgewählt ist aus der Gruppe der $-NHCONHR^5$, $-NHCONR^5R^6$ oder $-NHCOOR^7$,

5 wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und einen C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_6 - C_{12} -Cycloalkyl-, C_7 - C_{18} -Aralkylrest - oder C_6 - C_{18} -Arylrest darstellen,

R^7 einem C_1 - C_{22} -Alkyl-, C_6 - C_{12} -Cycloalkyl-, C_6 - C_{18} -Aryl oder C_7 - C_{18} -Aralkylrest, sowie einem ungesättigten Alkylrest mit 2 – 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 12-20, besonders bevorzugt 16-18 Kohlenstoffatomen, oder einem Alkoxypolyoxyalkylenrest entspricht, und

10 $n = 1$ bis 20, bevorzugt $n = 1$ bis 15 ist.

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

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

Bevorzugt sind Carbodiimide der Formel (III) mit $R = -NHCOO^7$ -Rest mit R^7 ein Alkoxypolyoxyalkylen oder ein ungesättigter Alkylrest mit 18 Kohlenstoffatomen ist, und
20 $n = 0$ 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 der Formel (III) liegt vorzugsweise bei 2 -8 Gew.%, besonders bevorzugt bei 3 - 6 Gew.%, ganz besonders bevorzugt
25 bei 4 – 5 Gew.%.

Die erfindungsgemäßen Carbodiimide insbesondere der Formel (III) 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, bestimmt mittels GPC-
30 Viskometrie.

Bei den erfindungsgemäßen Carbodiimiden handelt es sich um kommerziell verfügbare Verbindungen. Sie können aber auch beispielsweise nach den in der EP14191710.4 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Als Komponente b) eingesetzte Ester im Sinne der Erfindung sind bevorzugt Polyester von 1,2-Propandiol und/oder 1,3- und/oder 1,4-Butandiol und/oder Diethylenglykol und/oder Dipropylenglykol und/oder Polypropylenglykol und/oder Glycerin und/oder Pentaerythritol mit Adipinsäure und/oder Sebazinsäure und/oder Bernsteinsäure, auch mit
5 endständiger Essigsäure, und/oder C₁₀-C₁₈-Fettsäuren, und/oder 2-Ethylhexanol, und/oder Isononanol und/oder n-Octanol und/oder n-Decanol sowie Di (2-ethylhexyl) adipat, Di isononyl adipat, Di isononyl phthalat, Di propylheptyl phthalat, 1,2-Cyclohexan-
dicarbonsäurediisononylester, 1,2-Cyclohexandicarbonsäuredi (2-ethylhexyl) ester, Pentaerythritol tetravalerat, Di (2-ethylhexyl) terephthalat, Tri (2-ethylhexyl) trimellitat,
10 Diphenyl isodecyl phosphat, Diphenyl 2-ethylhexyl phosphat, Isopropylphenyl diphenyl phosphat, tert. Butylphenyl diphenyl phosphat und (C₁₀-C₂₁)Alkansulfonsäure-phenylester.

Die Komponenten (b) und (a) werden dabei vorzugsweise in einem Verhältnis von 200 : 1 bis 10 : 1 Gewichtsteilen, bevorzugt 50:1 bis 20 :1 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt
15 40 : 1 bis 30 : 1 Gewichtsteilen eingesetzt.

Bei dem im Sinne der Erfindung eingesetzten Polyvinylchloriden oder Polyvinylbutyraten c) handelt es sich vorzugsweise um handelsübliches Polymere, wie sie beispielsweise bei der Inovyn Deutschland GmbH kommerziell erhältlich ist. Das in der erfindungsgemäßen
20 Zusammensetzung enthaltene Polyvinylchlorid wird vorzugsweise durch Homopolymerisation aus Vinylchlorid nach dem Fachmann bekannten Methoden wie der Suspensions-, der Microsuspensions-, der Emulsions- oder der Massepolymerisation hergestellt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Zusammensetzung zudem Zusatzstoffe d).

In diesen Fällen, in denen die Polyvinylchlorid oder Polyvinylbutyral c), polymeres aromatisches Carbodiimid a), mindestens einen oder mehrerer Ester b) sowie
25 gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe d) entfällt, weist diese

vorzugsweise 200 Gewichtsteile eines oder mehrerer Ester b) : 1 Gewichtsteil polymerem aromatischem Carbodiimid a)

bis 10 Gewichtsteile eines oder mehrerer Ester b) : 1 Gewichtsteil polymerem aromatischem Carbodiimid a) auf und
30

die Summe aus polymerem aromatischem Carbodiimid a) und einen oder mehrerer Ester (Weichmacher) b) entspricht einer Menge von 10 - 100 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyvinylchlorid-haltige Zusammensetzung

vorzugsweise 40 Gewichtsteile eines oder mehrerer Ester b) : 1 Gewichtsteil polymerem aromatischem Carbodiimid a),

5 bis 30 Gewichtsteile eines oder mehrerer Ester b) : 1 Gewichtsteil polymerem aromatischem Carbodiimid c) , wobei

die Summe aus polymerem aromatischem Carbodiimid a) und eines oder mehrerer Ester (Weichmacher) b) einer Menge von 10 - 100 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid entspricht.

10 In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung enthaltend a) und b) Polyvinylchlorid oder Polyvinylbutyral c), und einen oder mehrere Zusatzstoffe d) ausgewählt aus der Gruppe PVC-Stabilisatoren, Gleitmittel, Füllstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Lichtstabilisatoren, Treibmittel, polymere Verarbeitungshilfsmittel, Schlagzähverbesserer, optische Aufheller und Antistatika, wie
15 beispielsweise Natrium-(C₁₃-C₁₇)-Alkylsulfonate und Glycerinmonooleat.

Bevorzugt ist dabei eine Zusammensetzung enthaltend a) und b), Polyvinylchlorid oder Polyvinylbutyral c), und einen oder mehrere Zusatzstoffe d) ausgewählt aus der Gruppe PVC-Stabilisatoren, Gleitmittel, Füllstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Lichtstabilisatoren, Treibmittel, polymere Verarbeitungshilfsmittel, Schlagzähverbesserer, optische
20 Aufheller und Antistatika, wie beispielsweise Natrium-(C₁₃-C₁₇)-Alkylsulfonate und Glycerinmonooleat.

Diese Zusatzstoffe d) können in beliebiger Kombination enthalten sein. Im Folgenden werden einige geeignete Zusatzstoffe näher beschrieben. Die aufgeführten Beispiele stellen jedoch keine Einschränkung der erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Zubereitung
25 dar, sondern dienen lediglich der Erläuterung. Alle %-Angaben beziehen sich auf das Gewicht der gesamten Polyvinylchlorid-Zubereitung im Fall der Polyvinylchlorid-haltigen Zusammensetzung, ansonsten auf das Gewicht der Zusammensetzung aus den Komponenten a) und b).

Die nachstehend genannten Zusatzstoffe d), wie vorzugsweise Stabilisatoren, Gleitmittel,
30 Weichmachern, Füllstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Lichtstabilisatoren, Treibmittel, polymere Verarbeitungshilfsmittel und/oder Schlagzähverbesserer sind somit auch in Kombination mit a) und b) ohne die Anwesenheit von Polyvinylchlorid oder Polyvinylbutyral c) einsetzbar,

PVC-Stabilisatoren neutralisieren die während und/oder nach der Verarbeitung des Polyvinylchlorid abgespaltene Salzsäure. Als PVC-Stabilisatoren kommen alle üblichen Polyvinylchlorid-Stabilisatoren in fester und flüssiger Form in Betracht, beispielsweise Epoxy/Zink-, Ca/Zn-, Ba/Zn-, Pb- oder Sn-Stabilisatoren sowie metallfreie Stabilisatoren und auch säurebindende Schichtsilikate wie Hydrotalcit. Erfindungsgemäße, vorzugsweise Polyvinylchlorid-haltige, Zusammensetzungen können vorzugsweise 0 - 7 %, bevorzugt 0,1 - 5 %, besonders bevorzugt 0,2 - 4 % und insbesondere 0,5 - 3 % Stabilisatoren enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollen Gleitmittel zwischen den Polyvinylchlorid-Partikeln wirksam werden und Reibungskräften beim Mischen, Plastifizieren und Verformen entgegenwirken. Als Gleitmittel kann die erfindungsgemäße Polyvinylchlorid-haltige Zusammensetzungen alle für die Verarbeitung von Kunststoffen üblichen Gleitmittel enthalten, bevorzugt Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Öle, Paraffine und PE-Wachse, Fettalkohole mit 6 bis 20 C- Atomen, Ketone, Carbonsäuren, bevorzugt Fettsäuren oder Montansäuren, oxidiertes PE-Wachs, Metallsalze von Carbonsäuren, Carbonsäureamide sowie Carbonsäureester, bevorzugt mit den Alkoholen Ethanol, Fettalkoholen, Glycerin, Ethandiol, Pentaerythrit oder langkettigen Carbonsäuren als Säurekomponente. Die erfindungsgemäßen, vorzugsweise Polyvinylchlorid-haltigen, Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise 0 - 10 %, bevorzugt 0,05 - 5 %, besonders bevorzugt 0,1 - 3 % und insbesondere von 0,2 - 2 % Gleitmittel.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beeinflussen Füllstoffe vor allem die Druck-, Zug- und Biegefestigkeit sowie die Härte und Wärmeformbeständigkeit von weichgemachtem Polyvinylchlorid in positiver Weise. Die erfindungsgemäßen, vorzugsweise Polyvinylchlorid-haltigen, Zusammensetzungen können als Füllstoffe Ruß, natürliche Calciumcarbonate, wie beispielsweise Kreide, Kalkstein und Marmor, synthetische Calciumcarbonate, Dolomit, Silikate, Kieselsäure, Sand, Diatomeenerde, Aluminiumsilikate, wie Kaolin, Glimmer und Feldspat, andere anorganische Füllstoffe und organische Füllstoffe, wie Holzmehl, -späne, oder -fasern enthalten. Vorzugsweise werden als Füllstoffe Calciumcarbonate, Kreide, Dolomit, Kaolin, Silikate, Talkum oder Ruß eingesetzt. Die erfindungsgemäße, vorzugsweise Polyvinylchlorid-haltige, Zusammensetzung enthält vorzugsweise 0 - 80 %, bevorzugt 0,1 - 60 %, besonders bevorzugt 0,5 - 50 % und insbesondere 1 - 40 % Füllstoffe.

Die erfindungsgemäßen, vorzugsweise Polyvinylchlorid-haltigen Zusammensetzungen können auch Pigmente enthalten, um das erhaltene Produkt farblich an unterschiedliche Einsatzmöglichkeiten anzupassen. Dazu werden sowohl anorganische Pigmente als auch organische Pigmente eingesetzt. Als anorganische Pigmente können beispielsweise

Cadmium-Pigmente, wie CdS, Kobalt-Pigmente, wie CoO/Al₂O₃, und Chrom-Pigmente, beispielsweise Cr₂O₃, verwendet werden. Als organische Pigmente kommen beispielsweise Monoazopigmente, kondensierte Azopigmente, Azomethinpigmente, Anthrachinonpigmente, Chinacridone, Phthalocyaninpigmente, Dioxazinpigmente und Anilinpigmente in Betracht. Die erfindungsgemäße, vorzugsweise Polyvinylchlorid-haltige, Zusammensetzung enthält vorzugsweise 0 - 10 %, bevorzugt 0,05 - 5 %, besonders bevorzugt 0,1 - 3 % und insbesondere von 0,5 - 2 % Pigmente.

Um die Entflammbarkeit zu vermindern und die Rauchentwicklung beim Verbrennen zu verringern, können die erfindungsgemäßen, vorzugsweise Polyvinylchlorid-haltigen, Zusammensetzungen auch Flammschutzmittel enthalten. Als Flammschutzmittel werden bevorzugt Antimontrioxid, Phosphorsäureester, Chlorparaffin, Aluminiumhydroxid, Borverbindungen, Zinkverbindungen, Molybdäntrioxid, Ferrocen, Calciumcarbonat oder Magnesiumcarbonat verwendet. Die erfindungsgemäße, vorzugsweise Polyvinylchlorid-haltige, Zusammensetzung enthält vorzugsweise 0 - 30 %, bevorzugt 0,1 - 25 %, besonders bevorzugt 0,2 - 20 % und insbesondere 0,5 - 15 % Flammschutzmittel.

Um Artikel, die aus der erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Zubereitung hergestellt wurden vor einer Schädigung durch den Einfluss von Licht zu schützen, können Lichtstabilisatoren zugesetzt werden. Dazu werden bevorzugt Hydroxybenzophenone oder Hydroxyphenylbenzotriazole eingesetzt. Die erfindungsgemäße vorzugsweise, Polyvinylchlorid-haltige, Zusammensetzung enthält vorzugsweise 0 - 7 %, bevorzugt 0,1 - 5 %, besonders bevorzugt 0,2 - 4 % und insbesondere 0,5 - 3 % Lichtstabilisatoren.

Die erfindungsgemäße, vorzugsweise Polyvinylchlorid-haltige, Zusammensetzung kann zur Herstellung von Schaumstoffen unter Verwendung von Treibmitteln verwendet werden. Dazu werden dieser Zusammensetzung vorzugsweise chemisch oder physikalisch wirkende Treibmittel zugefügt. Als chemisch wirkende Treibmittel kommen alle für diesen Zweck bekannten Substanzen in Betracht, bevorzugt Azodicarbonamid, p-Toluolsulfonylhydrazid, 4,4'-Oxybis(benzolsulfohydrazid), p-Toluolsulfonylsemicarbazid, 5-Phenyltetrazol, N,N'-Dinitrosopentamethylentetramin, Zinkcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat sowie diese Substanzen enthaltende Mischungen. Als physikalisch wirkende Treibmittel sind bevorzugt Kohlendioxid oder Halogenkohlenwasserstoffe geeignet. Die erfindungsgemäße, vorzugsweise Polyvinylchlorid-haltige Zusammensetzung enthält vorzugsweise 0 - 20 %, bevorzugt 0,05 - 15 %, besonders bevorzugt 0,1 - 10 % und insbesondere 0,7 - 3 % Treibmittel.

Die erfindungsgemäße, vorzugsweise Polyvinylchlorid-haltige, Zusammensetzung kann auch weitere Kunststoffe enthalten, die beispielsweise als polymere Verarbeitungshilfs-

mittel oder Schlagzähverbesserer wirken. Diese weiteren Kunststoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Reihe der Homo- und Copolymeren auf Basis von Ethylen, Propylen, Butadien, Vinylacetat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Acrylaten und Methacrylaten mit Alkoholkomponenten von verzweigten oder unverzweigten C1- bis C10-Alkoholen, Styrol oder Acrylnitril. Besonders bevorzugt sind Polyacrylate mit gleichen oder verschiedenen Alkoholresten aus der Gruppe der C4- bis C8-Alkohole, insbesondere des Butanols, Hexanols, Octanols und 2-Ethylhexanols, Polymethylmethacrylat, Methylmethacrylat-Butylacrylat-Copolymere, Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, chloriertes Polyethylen, Nitrilkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Rubber, Styrol-Butadien-Elastomere und Methylmethacrylat-Styrol-Butadien-Copolymere.

Bei ihrem Einsatz, insbesondere als Weichmacher, verfügen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aus a) und b) über gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere erlauben sie die emissionsarme Herstellung des weichgemachten Endproduktes. Der Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in weichgemachten Kunststoffen, vorzugsweise Polyvinylchlorid c), ermöglicht, bedingt durch die Stabilisierung gegen Hydrolyse des Esters b), die Herstellung langlebiger Produkte.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich in bekannter Art und Weise durch Mischen der Komponenten a) und b) und mindestens einem Polyvinylchlorid oder Polyvinylbutyral c) und gegebenenfalls mindestens einem Zusatzstoff d) in einer Mischapparatur, vorzugsweise in Rühr- und Mischwerken, Verdünnungsanlagen und statischen Mischern, in den für diese Komponenten angegebenen Mengenverhältnissen herstellen. Dabei können die Komponenten a) und b) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zuerst gemischt werden und dann mit den eingesetzten Komponenten c) und gegebenenfalls d) gemischt werden oder es können jeweils die Komponenten a) und b) getrennt zu den Komponenten c) und gegebenenfalls d) gegeben werden und dann gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Polyvinylchlorid-Zusammensetzungen können als Trockenmischung, dry blends, oder Flüssigmischungen, Pasten, gemischt und gegebenenfalls nach einer zusätzlichen Aufarbeitung zum Granulat weiter verarbeitet werden.

Derartige Verarbeitungsprozesse sind, nicht einschränkend, Extrudieren, Spritzgießen, Spritzen, Kalandrieren, Rotationsformen, Tauchen, Streichen, Beschichten, Sintern, und Gießen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoff, insbesondere Polyvinylchlorid, das dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens ein Kunststoff, insbesondere Polyvinylchlorid c), mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltend a) und b) in einer Mischvorrichtung gemischt und homogenisiert wird, anschließend die Mischung geformt wird, insbesondere durch Extrudieren, Spritzgießen, Spritzen, Kalandrieren, Rotationsformen, Tauchen, Streichen, Beschichten, Sintern oder Gießen ausgeformt und die geformte Mischung dann erhitzt wird, vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 150 bis 220 °C.

Die mittels der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten Kunststoffe, insbesondere Polyvinylchlorid c), sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Diese erfindungsgemäßen Kunststoffe insbesondere aus insbesondere Polyvinylchlorid können weiterverarbeitet werden. Solche Endprodukte sind insbesondere Fußböden, Tapeten, Kunstleder, Profile, Draht- und Kabelummantelungen, Folien, Beschichtungen und Beschichtungsmassen, Lacke, Farben, Tinten, Klebstoffe, Dichtstoffe, Klebstoff-, Dichtstoff- und Klebdichtstoffkomponenten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Herstellung der genannten Endprodukte.

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.

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

Ausführungsbeispiele:**Bestimmung der Hydrolysestabilität:**

- In einer Porzellanschale wurden 100 g Polyvinylchlorid c) (Vinnolit® S4170, Vinnolit GmbH & Co. KG, Deutschland), mit 60 phr (Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile PVC) einem Polyester aus Adipinsäure und 1,2-Propandiol/Butandiol und 2-Ethylhexanol (10 Teile Adipinsäure, 10,6 Teile Diol (aus 5,3 Teilen 1,2 Propandiol und 5,3 Teilen 1,4-Butandiol) und 1 Teil Ethylhexanol mit einem mittleren Molgewicht von etwa $M_w = 7.500$ g/mol) b), Viskosität 12.000 mPas bei 23°C) und 2 Teilen eines polymeren aromatischen Carbodiimides CDI 1 bzw. CDI 2 mit CDI 2 = Carbodiimid der Formel (II) mit $n = \text{ca. } 4$ und $R^1, R^2, R^3 = \text{jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist, } R^4 = -\text{NHCOOR}^7 \text{ mit } R^7 = \text{Cyclohexyl und CDI 1 = Carbodiimid der Formel (III) mit } n = \text{ca. } 4 \text{ und } R^4 = -\text{NHCOOR}^7 \text{ mit } R^7 = \text{Cyclohexyl und 3 phr PVC-Stabilisator (Ca/Zn-Carboxylat) d) mit einem Stab so gemischt, dass die flüssigen Bestandteile vom Pulver gut aufgenommen wurden und nicht an dem Gefäß haften. Die so erhaltene Pulvermischung wurde portionsweise in den Walzenspalt (0,7 mm) eines Zweiwalzenstuhles bei 165°C Walzentemperatur gegeben und homogenisiert und geliert. Nach der Fellbildung wurde der Walzenspalt auf 1 mm erweitert. Das Mischergebnis wurde durchhäufiges Einschlagen des Walzfelles verbessert. Nach einer Misch- und Verarbeitungszeit von 10 Minuten wurde das Walzfell abgenommen. Nach Portionierung wurden Prüffolien gepresst (200 mm X 200 mm x 1 mm). Die Temperatur der Presse betrug 170 °C; die Presszeit betrug insgesamt 10 Minuten, davon Minuten Aufheizphase mit einem Druck < 10 bar und 3 Minuten Presszeit unter Hochdruck > 100 bar. Nach Abkühlen unter Druck in einer Kühlpresse auf maximal 30°C wurden die Prüfkörper entformt. Die Prüffolien wurden auf 0,0001 g genau ausgewogen. Hiernach wurde eine Prüffolie 14 Tage in einem Ofen bei 70° in mit Feuchtigkeit gesättigter Atmosphäre über Wasser gelagert. Nach Entnahme der Prüffolien werden diese von gegebenenfalls anhaftender Feuchtigkeit oder Tröpfchen befreit und nach 2 Tagen Konditionierung bei 20°C und 40% Luftfeuchtigkeit gewogen.$
- Von jeder Art der Folie vor und nach Ofenlagerung wurde ein S4 Stab ausgestanzt und im Zugversuch (Ametek Lloyd Instruments Reißmaschine LRSKplus, Abzugsgeschwindigkeit 200 mm/min) die Dehnung 100% vor und nach Lagerung bestimmt und als prozentuale Differenz zum Ausgangswert der nicht gelagerten Folie ausgewertet.

Weichmachende Wirkung

Zur Bestimmung der weichmachenden Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurden Walzfelle aus Polyvinylchlorid-Compounds der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung hergestellt. Aus den Walzfellen wurden Prüfkörper mit 35 mm Durchmesser gepresst, deren Shore-Härte mittels eines digitalen Shore-Härte-Testers (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm) bestimmt wurde. Die Ergebnisse (Mittelwerte von jeweils fünf Messungen) dieser Prüfung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1: Zusammensetzung (Gew.-Teile) der Mischungen für die Prüfkörper der erfindungsgemäßen Beispiele B1 und B2 und des Vergleichsbeispiels V1.

	V1	B1	B2
PVC (c)	100	100	100
Adipinsäurepolyester (b)	60	60	60
Ca/Zn-Carboxylat (d)	3	3	3
CDI 1 (a)	0	2	0
CDI 2 (a)	0	0	2

Mit CDI 1 = Carbodiimid der Formel (III) mit $n = \text{ca. } 4$ und $R^4 = -\text{NHCOOR}^7$ mit $R^7 = \text{Cyclohexyl}$, mittlere Gewichts-Molmasse: ca. 6000 g/mol, $D = 1,84$. Mit CDI 2 = Carbodiimid der Formel (II) mit $n = \text{ca. } 4$ und $R^1, R^2, R^3 = \text{jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl}$, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist, $R^4 = -\text{NHCOOR}^7$ mit $R^7 = \text{Cyclohexyl}$, mittlere Gewichts-Molmasse: ca. 2500 g/mol, $D = 1,85$. Die jeweiligen Molmassen wurden bestimmt mittels GPC-Viskometrie.

Tabelle 2: Die Shore-Härten der ungelagerten Prüfkörper, die Gewichts-differenzen der Prüfplatten und die Unterschiede in der 100% Dehnung der S4-Stäbe vor / nach Ofenlagerung in feuchtigkeitsgesättigter Atmosphäre der erfindungsgemäßen Beispiele B1 und B2 und des Vergleichsbeispiels V 1.

	V1	B1	B2
Shore A	82	81	81
Gewichtsänderung der Prüfplatten nach Ofenlagerung	- 0,6 %	+/- 0,0 %	+ 0,1 %
Änderung Spannung 100% Dehnung nach Ofenlagerung	117%	112%	111%

Auswertung der weichmachenden Wirkung

Die weichmachende Wirkung verschiedener Weichmacher bei gleichen Einsatzmengen kann anhand von Härtebestimmungen verglichen werden. Wie die Messergebnisse aus Tabelle 1 zeigen, können mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Polyvinylchlorid-Compounds hergestellt werden, deren Härtegrade durch Beimischung der Carbodiimide CDI 1 und CDI 2 (Beispiele B1 und B2) zum Vergleich (Beispiel V1) nicht negativ beeinträchtigt werden.

Auswertung der Gewichtsänderung und Spannung 100% Dehnung

Durch den Zusatz der Komponente a) (Beispiele B1 und B2) wird der durch Luftfeuchtigkeit induzierte Abbau des Esters (Weichmachers) b) und die damit verbundene Gewichtsreduktion im Vergleich zum Beispiel V1 ohne aromatisches polymeres Carbodiimid verringert und die Änderung beziehungsweise die Erhöhung der Spannung bei 100% Dehnung reduziert.

Auswertung

Es zeigt sich somit, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die gewünschten weichmachenden Eigenschaften aufweisen, wobei die Hydrolyseempfindlichkeit des Esters wirksam durch das polymere aromatische Carbodiimid vor allem in PVC verhindert wird, siehe Tabelle 2.

Verträglichkeitsuntersuchungen:

Hierzu wurde die zu prüfende weichmacherhaltige PVC-Pulvermischung auf einem
Zweiwalzenstuhl homogenisiert, geliert und anschließend zu glatten Prüffolien gepresst
5 und der Masseverlust bei feuchtheißer Lagerung bestimmt.

In einer Porzellanschale wurden 100 g Polyvinylchlorid (S-PVC, K 70), mit 100 phr
(Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile PVC) Weichmacher, 3 phr Ca/Zn-Carboxylat als
PVC-Stabilisator und gegebenenfalls 2 phr CDI 2 mit einem Stab so gemischt, dass die
flüssigen Bestandteile vom Pulver gut aufgenommen werden und nicht an dem Gefäß
10 hafteten. Die so erhaltene Pulvermischung wurde portionsweise in den Walzenspalt (0,7
mm) eines Zweiwalzenstuhles bei 165°C Walzentemperatur gegeben und homogenisiert
und geliert. Nach der Fellbildung wurde der Walzenspalt auf 1 mm erweitert. Das
Mischergebnis wurde durch häufiges Einschlagen des Walzfelles verbessert. Nach einer
Misch- und Verarbeitungszeit von 10 Minuten wurde das Walzfell abgenommen. Nach
15 Portionierung wurde 1 mm starke Prüffolien gepresst. Die Temperatur der Presse betrug
170 °C; die Presszeit betrug insgesamt 10 Minuten, davon 7 Minuten Aufheizphase mit
einem Druck < 10 bar und 3 Minuten Presszeit unter Hochdruck > 100 bar. Nach
Abkühlen unter Druck in einer Kühlpresse auf maximal 30°C wurden die Prüfkörper
entformt und Platten der Dimension 200 mm x 100 mm geschnitten. Die Prüffolien wurden
20 auf 0,0001 g genau ausgewogen. Die Folien wurden in einem gut verschließbaren
Glasbehälter aufgehängt und 28 Tage bei 70 °C über Wasser gelagert. Nach 28 Tagen
wurden die Folien der Glaswanne entnommen und für 1 Stunde frei hängend an der Luft
klimatisiert. Danach wurden die Folien mit Methanol oberflächlich gereinigt. Anschließend
wurden die Folien für 16 Stunden bei 70°C in einem Trockenschrank mit
25 Zwangskonvektion frei hängend getrocknet. Nach Entnahme aus dem Trockenschrank
wurden die Folien für 1 Stunde frei hängend klimatisiert und anschließend gewogen. Ein
niedriger Prozentgehalt des Gewichtsverlustes der Prüffolien ist eine Aussage über die
geringere Flüchtigkeit, geringere Emission und gute Resistenz des Weichmachers gegen
Exsudation und über das stabilisierende Verhalten des erfindungsgemäßen Carbodiimids
30 CDI 2.

Die Vergleichsversuche 1, 3 und 5 ohne Carbodiimid (siehe Tabelle 3) zeigen einen
hohem Gewichtsverlust für den Prüfkörper mit hohem Anteil an polymeren Adipin-
säurepolyester und eine Abnahme des Gewichtsverlustes in Abhängigkeit von der Zugabe
35 des monomeren Adipinsäureesters, hier Di (2-ethylhexyl) adipat.

Tabelle 3: Vergleichsbeispiele ohne Carbodiimid

Zusammensetzung [w/w]	1 (V)	2(erf)	3 (V)	4 (erf)	5 (V)	6 (erf)
Suspensions PVC (K 70) *	100	100	100	100	100	100
Calciumzink Stabilisator **	3	3	3	3	3	3
Adipinsäurepolyester ***	100	100	80	80	0	0
Di (2-ethylhexyl) adipat ****	0	0	20	20	100	100
CDI 2	0	2	0	2	0	2
Ergebnis nach Lagerung in feuchtheier Umgebung Gewichtsdifferenz [%]	- 22,3	- 12,5	- 15,7	- 5,0	- 0,8	- 0,3

* Vinnolit S 4170 der Firma Vinnolit GmbH & Co. KG

** Mark CZ11 der Firma Galata Chemicals GmbH

*** Ultramoll IV der Firma Lanxess Deutschland GmbH

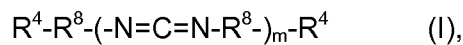
5 **** Adimoll DO der Lanxess Deutschland GmbH

Die erfindungsgemen Mischungen in den Beispielen 2, 4 und 6 (Tabelle 3) zeigen im direkten Vergleich mit den Beispielen 1, 3 und 5 eine überraschend niedrigere Gewichtsabnahme bei Lagerung in feuchtheiem Klima, also eine höhere Beständigkeit gegen Hydrolyse, Emission und Flüchtigkeit.

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung enthaltend

- (a) mindestens ein polymeres aromatisches Carbodiimid, der Formel (I),



5 in dem

m einer ganzen Zahl von 2 bis 500, bevorzugt 3 bis 20, ganz besonders bevorzugt 4 bis 10 entspricht,

R⁸ C₁-C₁₂-Alkyl- substituierte Arylene, C₇- C₁₈ -Alkylaryl-substituierte Arylene sowie gegebenenfalls C₁-C₁₂-Alkyl- substituierte über Alkylengruppen verbrückte Arylene, die in Summe 7 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen, sowie Arylen,

und

R⁴ -NCO, -NCNR⁵, -NHCONHR⁵, -NHCONR⁵R⁶ oder -NHCOOR⁷ ist,

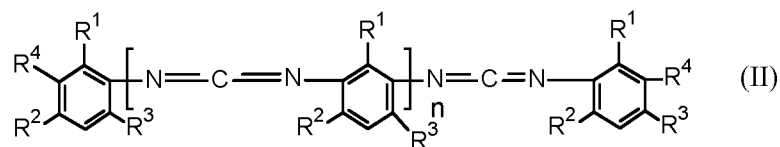
wobei R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und einen C₁-C₁₂-Alkyl-, C₆-C₁₂-Cycloalkyl-, C₇-C₁₈-Aralkyl- oder Arylrest darstellen und R⁷ einem C₁ - C₂₂ - Alkyl-, C₆ - C₁₂ -Cycloalkyl-, C₆ - C₁₈ -Aryl oder C₇ - C₁₈ -Aralkylrest, sowie einem ungesättigten Alkylrest mit 2 - 22 Kohlenstoffatomen oder ein Alkoxyalkoxyalkylenrest entspricht,

- (b) mindestens einen Ester ausgewählt aus der Gruppe der C₉-C₁₀-Alkylester der Benzoesäure, Di- (C₈-C₁₂)-Alkylester aliphatischer Dicarbonsäuren, vorzugsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure und/oder Sebazinsäure, Polyester von aliphatischen Dicarbonsäuren vorzugsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, und/oder Sebazinsäure, oder Gemische dieser Dicarbonsäuren mit C₂-C₈-aliphatischen Diolen oder Polyolen, deren Endgruppen unverestert oder mit monofunktionellen Verbindungen, bevorzugt C₄-C₁₀- Monoalkoholen oder C₂-C₁₈-Monocarbonsäuren, verestert sind und deren zahlenmittlere Molmasse vorzugsweise 1 000 - 20 000 g/mol beträgt, Tri(C₂-C₆)-alkylester der Zitronensäure, acetylierte Tri(C₂-C₆)-alkylester der Zitronensäure, Glycerinester, Benzoesäurediester von Mono-, Di-, Tri- oder Poly(C₂-C₃)-alkylenglycolen, Trimethylolpropanester, Pentaerythritolester, Di(C₈-C₁₂)-alkylester von Cyclohexandicarbonsäuren, Di(C₄-C₁₂)-alkylester der Tere-

phthalsäure, Di(C₈-C₁₂)-alkylester der Phthalsäure, Tri(C₈-C₁₂)-alkylester der Trimellitsäure, Tri(C₆-C₁₀)-arylester der Phosphorsäure, Di(C₆-C₁₀)-aryl(C₈-C₁₂)-alkylester der Phosphorsäure, Tri(C₈-C₁₂)-alkylester der Phosphorsäure, oder (C₆-C₁₀)-Arylester von C₁₀-C₂₁-Alkansulfonsäuren und

- 5 (c) Polyvinylchlorid oder Polyvinylbutyral, insbesondere Polyvinylchlorid.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polymeren aromatischen Carbodiimiden um Verbindungen der Formel (II) handelt,



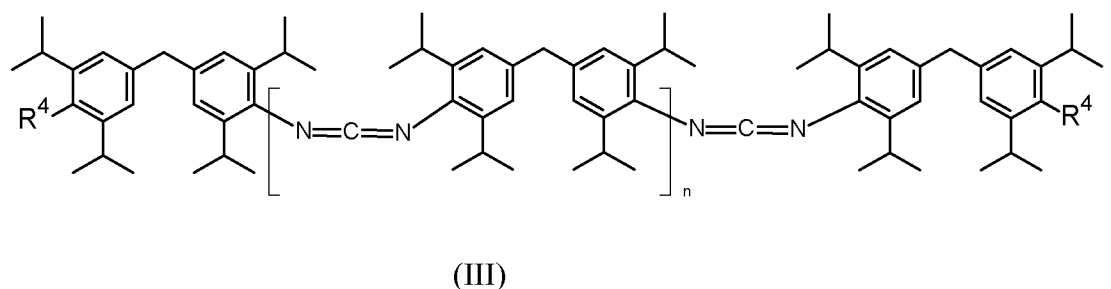
- 10 bei denen R⁴ ausgewählt ist aus der Gruppe der -NHCONHR⁵, -NHCONR⁵R⁶ oder -NHCOOR⁷ ist,

wobei R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und einen C₁-C₁₂-Alkyl-, C₆-C₁₂-Cycloalkyl-, C₇ - C₁₈ -Aralkylrest - oder Arylrest darstellen

- 15 R⁷ einem C₁ - C₂₂ - Alkyl-, C₆ - C₁₂ -Cycloalkyl-, C₆ - C₁₈ -Aryl oder C₇ - C₁₈ -Aralkylrest, sowie einem ungesättigten Alkylrest mit 2 - 22, bevorzugt 12-20, besonders bevorzugt 16-18 Kohlenstoffatomen, oder einem Alkoxyalkoxyalkylenrest entspricht,

R¹, R² und R³ jeweils unabhängig für Methyl- oder Ethyl steht, wobei jeder Benzolring nur eine Methyl-Gruppe aufweist und n = 1 bis 10 bedeutet.

- 20 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polymeren aromatischen Carbodiimiden um Verbindungen der Formel (III) handelt



- 25 in der

R⁴ ausgewählt ist aus der Gruppe der -NHCONHR⁵, -NHCONR⁵R⁶ oder -NHCOOR⁷ ist,

wobei R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und einen C₁-C₁₂-Alkyl-, C₆-C₁₂-Cycloalkyl-, C₇-C₁₈-Aralkylrest - oder C₆-C₁₈-Arylrest darstellen,

5 R⁷ einem C₁-C₂₂-Alkyl-, C₆-C₁₂-Cycloalkyl-, C₆-C₁₈-Aryl oder C₇-C₁₈-Aralkylrest, sowie einem ungesättigten Alkylrest mit 2-22, bevorzugt 12-20, besonders bevorzugt 16-18 Kohlenstoffatomen, oder ein Alkoxypolyoxyalkylenrest entspricht, und

n = 1 bis 20, bevorzugt n = 1 bis 15 ist.

- 10 4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ester b) um Polyester von 1,2-Propandiol und/oder 1,3- und/oder 1,4-Butandiol und/oder Diethylenglykol und/oder Dipropylenglykol und/oder Polypropylenglykol und/oder Glyzerin und/oder Pentaerythritol und/oder 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol mit Adipinsäure und/oder Sebazinsäure und/oder Bernsteinsäure
- 15 und/oder Phthalsäure, gegebenenfalls auch mit endständiger Essigsäure, und/oder C₁₀-C₁₈-Fettsäuren, und/oder 2-Ethylhexanol, und/oder Isononanol und/oder n-Octanol und/oder n-Decanol sowie Di (2-ethylhexyl) adipat, Di isononyl adipat, Dipropylheptylphthalat, Diisononylphthalat, 1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester, 1,2-Cyclohexandicarbonsäuredi (2-ethylhexyl)ester, Pentaerythritol tetravalerat und Di (2-ethylhexyl) terephthalat, Tri (2-ethylhexyl) trimellitat, Diphenyl isodecyl phosphat, Diphenyl 2-ethylhexyl phosphat, Isopropylphenyl diphenyl phosphat, tert. Butylphenyl diphenyl phosphat und (C₁₀-C₂₁)-Alkansulfonsäurephenylester handelt.
- 20
- 25 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von (b) zu (a) 200 : 1 bis 10 : 1 Gewichtsteile beträgt, besonders bevorzugt 40 : 1 bis 30 : 1 Gewichtsteile.
- 30 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Polyvinylchlorid oder Polyvinylbutyral c), polymeres aromatisches Carbodiimid a), mindestens einen oder mehrere Ester b) mit vorzugsweise 200 Gewichtsteilen eines oder mehrerer Ester : 1 Gewichtsteil polymeres aromatisches Carbodiimid bis 10 Gewichtsteile eines oder mehrerer Ester : 1 Gewichtsteil polymeres aromatisches Carbodiimid enthält und die Summe aus polymerem aromatischem Carbodiimid und einem oder mehreren Ester(n)

einer Menge von 10 - 100 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid entspricht.

- 5 7. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Zusatzstoffe d) ausgewählt aus der Gruppe PVC-Stabilisatoren, Gleitmittel, Füllstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Lichtstabilisatoren, Treibmittel, polymere Verarbeitungshilfsmittel und/oder Schlagzähverbesserer, eingesetzt werden.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a) und b) zusammen gemischt werden und dann Komponenten c) und gegebenenfalls ein oder mehrere Zusatzstoffe d) zugemischt werden.
- 15 9. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Rohrleitungen, Kabeln, Draht-Ummantelungen, im Innenausbau, im Fahrzeug- und Möbelbau, in Bodenbelägen, medizinischen Artikeln, Lebensmittelverpackungen, Dichtungen, Folien, Verbundfolien, Folien für Verbundsicherheitsglas, insbesondere für den Fahrzeug-Bereich und den Architektur-Sektor, Kunstleder, Spielzeug, Verpackungsbehältern, Klebebandfolien, Bekleidung, Beschichtungen, sowie Fasern für Gewebe.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/060458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08K5/29 C08L29/14	C08L27/06 C08K5/10 C08K5/00 C08K5/105
ADD.		
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) C08K C08L		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, 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.
Y	WO 2014/184116 A1 (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH [DE]) 20 November 2014 (2014-11-20) claims 1-3, 15 claims 16-18 claims 19, 20	1-9
Y	WO 2016/026838 A1 (BASF SE [DE]) 25 February 2016 (2016-02-25) examples claim 16 claims 21-24 page 4, line 39 - page 5, line 5 page 15, lines 9-25	1-9
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 July 2017		Date of mailing of the international search report 17/07/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gerber, Myriam

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/060458

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014184116 A1	20-11-2014	AU 2014267409 A1	07-01-2016
		CA 2909890 A1	20-11-2014
		CN 105228980 A	06-01-2016
		EP 2803660 A1	19-11-2014
		EP 2997010 A1	23-03-2016
		JP 2016524635 A	18-08-2016
		KR 20160020434 A	23-02-2016
		RU 2015153209 A	19-06-2017
		SG 11201508680V A	27-11-2015
		US 2016096951 A1	07-04-2016
		WO 2014184116 A1	20-11-2014

WO 2016026838 A1	25-02-2016	CA 2957143 A1	25-02-2016
		CN 106604957 A	26-04-2017
		EP 3183291 A1	28-06-2017
		TW 201619262 A	01-06-2016
		WO 2016026838 A1	25-02-2016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08K5/29 C08L29/14	C08L27/06 C08K5/10 C08K5/00 C08K5/105
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08K C08L		
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, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2014/184116 A1 (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH [DE]) 20. November 2014 (2014-11-20) Ansprüche 1-3, 15 Ansprüche 16-18 Ansprüche 19, 20	1-9
Y	WO 2016/026838 A1 (BASF SE [DE]) 25. Februar 2016 (2016-02-25) Beispiele Anspruch 16 Ansprüche 21-24 Seite 4, Zeile 39 - Seite 5, Zeile 5 Seite 15, Zeilen 9-25	1-9
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Juli 2017		17/07/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gerber, Myriam

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/060458

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014184116 A1 20-11-2014	AU	2014267409 A1	07-01-2016
	CA	2909890 A1	20-11-2014
	CN	105228980 A	06-01-2016
	EP	2803660 A1	19-11-2014
	EP	2997010 A1	23-03-2016
	JP	2016524635 A	18-08-2016
	KR	20160020434 A	23-02-2016
	RU	2015153209 A	19-06-2017
	SG 11201508680V	A	27-11-2015
	US	2016096951 A1	07-04-2016
	WO	2014184116 A1	20-11-2014

WO 2016026838 A1 25-02-2016	CA	2957143 A1	25-02-2016
	CN	106604957 A	26-04-2017
	EP	3183291 A1	28-06-2017
	TW	201619262 A	01-06-2016
	WO	2016026838 A1	25-02-2016
