(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 28 596 T2** 2004.09.23

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 789 059 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 28 596.0**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 101 381.8**
(96) Europäischer Anmeldetag: **29.01.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.08.1997**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **14.04.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.09.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08L 75/06**
C08K 5/29

(30) Unionspriorität:
4416896 **06.02.1996** **JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Nisshinbo Industries, Inc., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel, 80538 München

(72) Erfinder:
Imashiro, Yasuo, Adachi-ku, Tokyo 123, JP; Takahashi, Ikuo, Adachi-ku, Tokyo 123, JP; Horie, Naofumi, Adachi-ku, Tokyo 123, JP; Yamane, Takeshi, Adachi-ku, Tokyo 123, JP

(54) Bezeichnung: **Hydrolysestabilisator für Estergruppen enthaltendes Harz**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

(1) Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hydrolysestabilisator für Estergruppen enthaltendes Harz und ein Verfahren zur Hydrolysestabilisierung von Estergruppen enthaltendem Harz unter Verwendung des Hydrolysestabilisators. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung einen Hydrolysestabilisator für Estergruppen enthaltendes Harz, welcher als die Hauptkomponente ein Carbodiimid umfasst, welches eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit Estergruppen enthaltenden Harzen aufweist und dadurch eine ausgezeichnete hydrolysehemmende Wirkung auf Estergruppen enthaltende Harze zeigt; sowie ein Verfahren zur Hydrolysestabilisierung von Estergruppen enthaltendem Harz unter Verwendung des Hydrolysestabilisators.

(2) Beschreibung des Stands der Technik

[0002] Estergruppen enthaltende Harze (z. B. Polyester-Polyurethanharz) (nachfolgend in manchen Fällen hier als esterartige Harze bezeichnet) werden bei verschiedenen Anwendungen wegen ihrer ausgezeichneten Elastizität und Formbarkeit verwendet. Bei den Polyester-Polyurethanharzen ist jedoch bekannt, dass Sie Probleme aufweisen. Weil sie hergestellt werden, indem ein Diisocyanat [z. B. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Toluylendiisocyanat (TDI)] und ein bifunktionales Polyester-Polyol einer Urethanisierung unterworfen werden, und eine Anzahl von Estergruppen im Molekül aufweisen, bedeutet dies, dass die Estergruppen im Allgemeinen leicht durch Feuchtigkeit hydrolysiert werden (dies bewirkt eine Reduzierung des Molekulargewichts) und dass die sauren Karboxylgruppen, welche durch die Hydrolyse erzeugt werden, eine weitere Hydrolyse von Esterbindungen fördern, was zu einer Reduktion der Festigkeit führt; Wegen dieser Reduktion der Festigkeit wird das Polyester-Polyurethanharz unfähig, der Belastung zu widerstehen, welche während der Härtung erzeugt wird, was Risse oder weitere Reduktion der Festigkeit heraufbeschwört.

[0003] Um die beispielsweise oben stehende Verschlechterung der Eigenschaften von Polyester-Polyurethan zu verhindern, wurden Versuche gemacht, verschiedene Zusätze zu einem Polyester-Polyurethanharz während seiner Formung zuzusetzen, um die Karboxylgruppen abzufangen, welche durch die Hydrolyse erzeugt werden, und das weitere Fortschreiten der Hydrolyse zu verhindern.

[0004] Als derartige Zusätze werden beispielsweise Oxazolin, Epoxid, aromatische Polycarbodiimide und Monocarbodiimide verwendet. Davon sind Oxazolin und Epoxid nicht befriedigend, weil sie eine geringe hydrolysehemmende Wirkung zeigen.

[0005] Auch die aromatischen Polycarbodiimide weisen Probleme auf. Sie sind fest und weisen einen hohen Erweichungspunkt und in einem Flüssigkeitszustand beim Erhitzen eine sehr hohe Viskosität auf. Deshalb weisen sie eine geringe Verträglichkeit mit Polyester-Polyurethanharzen auf und können während seiner Synthese nicht zum Harz zugesetzt werden; um ihren Zusatz zum Polyester-Polyurethanharz durch Kneten der Schmelze zu ermöglichen, werden eine sehr komplizierte Vorrichtung und eine ziemliche lange Zeitdauer benötigt, und es wird eine ungleichmäßige Verteilung ausgebildet; im Ergebnis wird keine ausreichende hydrolysehemmende Wirkung erhalten.

[0006] Auch die Monocarbodiimide weisen Probleme auf. Als die Monocarbodiimide wurden aliphatische oder aromatische Monocarbodiimide berichtet. Sie weisen einen niedrigen Schmelzpunkt auf und können während seiner Synthese zu einem Polyester-Polyurethanharz zugesetzt werden. Wenn jedoch das Polyester-Polyurethanharz und das Monocarbodiimid für ihre Formung oder ihr Verspinnen trocken vermischt werden oder wenn das Monocarbodiimid von einem Zuteiler aus in das Polyester-Polyurethanharz geknetet wird, trennt sich das Monocarbodiimid wegen seines geringen Molekulargewichts (daher die relativ hohe Flüchtigkeit) vom Harz ab und blutet ferner wegen des geringen Molekulargewichts aus dem Harz aus; folglich wird die beabsichtigte Wirkung nicht erhalten, und das Polyester-Polyurethanharz weist ein geringes Leistungsvermögen auf.

[0007] Die Patentschrift EP 0 628 541 A1 offenbart Carbodiimide sowie oligomerische Polycarbodiimide, welche durch eine Kondensationsreaktion von 1,3-Bis-1-Methyl-1-Isocyanatoethylbenzol erhalten werden. Die Isocyanatgruppen der Carbodiimide/ Polycarbodiimide reagieren daher mit aliphatischen, zykloaliphatischen oder araliphatischen Aminen, Alkoholen und/oder Alkoxypolyoxyalkylenalkoholen ab.

[0008] In der japanischen Kokai-(Offenlegungs)-Patentanmeldung Nr. 017939/1995 wird ein Carbodiimid offenbart, welches einen Polymerisationsgrad n von 0 bis 10 und Isocyanatendungen aufweist und welches eine verbesserte Verträglichkeit mit Polyester-Polyurethanharzen aufweist. Dieses Carbodiimid weist jedoch Probleme auf, wenn es verbleibende Isocyanatgruppen in einer Menge (nachfolgend in manchen Fällen hier einfach als NCO-Gehalt bezeichnet) von mehr als 3 Gew.-% aufweist (ein Polymerisationsgrad n = 10 entspricht einem NCO-Gehalt = ungefähr 3,7 Gew.-%, und eine Reduktion des Polymerisationsgrads n ergibt eine Erhöhung beim NCO-Gehalt). Das bedeutet, dass bei einem derartigen Carbodiimid die endständigen Isocyanat-

gruppen einen Anstieg der Kohlendioxidentfernung in Gegenwart von Feuchtigkeit und eine Umwandlung in Harnstoff ergeben; wenn ein Polyester-Polyurethanharz, welches ein derartiges Carbodiimid enthält, als ein Beschichtungsmittel oder dergleichen verwendet wird, wird wegen der Fehlstellen, welche durch die Kohlendioxidentfernung aus dem Carbodiimid ausgebildet werden, keine glatte Oberfläche erhalten; da ferner der Harnstoff eine geringe Verträglichkeit mit dem Polyester-Polyurethanharz aufweist, kommt es dazu, dass das Polyester-Polyurethanharz eine Verschlechterung der Elastizitäts-, Festigkeits- usw. Eigenschaften zeigt.

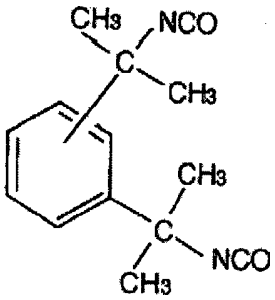
[0009] In der oben stehenden japanischen Kokai-(Offenlegungs)-Patentanmeldung Nr. 017939/1995 wird auch ein Carbodiimid offenbart, welches endständige Isocyanatgruppen aufweist, welche mit einem Alkohol oder einem Amin blockiert werden. Dieses Carbodiimid weist jedoch Nachteile auf. Diese bedeuten, dass das Blockieren mit einem Amin Harnstoff als ein Produkt erzeugt, welches aus den oben stehenden Gründen von Nachteil ist; der Gebrauch eines Blockierungsmittels wie beispielsweise Alkohol oder Amin führt zu einer deutlichen Steigerung von Carbodiimid-Äquivalenten des Carbodiimids, welche eine Verwendung des Carbodiimids in einer großen Menge erfordern, um eine hydrolysehemmende Wirkung zu erhalten.

AUFGABE UND KURZFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Die vorliegende Erfindung wurde mit einer Aufgabe vollendet, einen Hydrolysestabilisator für esterartiges Harz, welches frei von den Problemen herkömmlicher Hydrolysestabilisatoren für esterartiges Harz ist, welches ausgezeichnete Verträglichkeit mit esterartigen Harzen, wie beispielsweise Polyester-Polyurethanharz und dergleichen, aufweist, welches leicht problemlos während der Synthese von esterartigem Harz oder während des Schmelzknetens des Harzes zugesetzt werden kann, welches ferner ein hohes Molekulargewicht aufweist, und folglich eine ausgezeichnete hydrolysehemmende Wirkung auf esterartige Harze zeigt; und ein Verfahren zur Hydrolysestabilisierung von esterartigem Harz bereitzustellen.

[0011] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird Folgendes bereitgestellt:

ein Hydrolysestabilisator für Estergruppen enthaltendes Harz, welches als den Hauptbestandteil ein Carbodiimid umfasst, welches aus Tetramethylxylylendiisocyanat abgeleitet wird, welches durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



und welches die endständigen Isocyanatgruppen aufweist, welche mit Monoisocyanat(en) blockiert sind; und ein Verfahren zur Hydrolysestabilisierung für Estergruppen enthaltendes Harz, welches das Mischen eines Estergruppen enthaltenden Harzes mit einem Carbodiimid umfasst, welches aus Tetramethylxylylendiisocyanat abgeleitet wird, welches durch die oben stehende Formel wiedergegeben wird und welches die endständigen Isocyanatgruppen aufweist, welche mit Monoisocyanat(en) blockiert sind.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0012] Die vorliegende Erfindung wird hier nachfolgend ausführlich beschrieben.

[0013] Der Hydrolysestabilisator für Estergruppen enthaltendes Harz gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst als den Hauptbestandteil ein Carbodiimid, welches aus Tetramethylxylylendiisocyanat (hier in manchen Fällen nachfolgend als „TMXDI" abgekürzt) und welches durch die oben angegebene Formel wiedergegeben wird. Ein derartiges Carbodiimid kann erzeugt werden, indem TMXDI (ein Ausgangsstoff) einer Carbodiimidisierung unterworfen wird, wobei eine Kohlendioxidentfernung stattfindet.

[0014] Wie aus der oben stehenden Formel deutlich wird, weist TMXDI Isomere auf. Bei der vorliegenden Erfindung kann jedes Carbodiimid, welches aus einem beliebigen Isomer abgeleitet ist, verwendet werden.

[0015] Die oben stehende Carbodiimidisierung wird in Gegenwart eines entsprechenden Carbodiimidisierungskatalysators durchgeführt. Der verwendbare Carbodiimidisierungskatalysator ist vorzugsweise eine organische Phosphorverbindung, besonders bevorzugt ist im Hinblick auf die Aktivität Phospholenoxid. Bestimmte Beispiele des Katalysators sind 3-Methyl-1-phenyl-2-phospholen-1-oxid, 3-Methyl-1-ethyl-2-phospholen-1-oxid, 1,3-Dimethyl-2-phospholen-1-oxid, 1-Phenyl-2-phospholen-1-oxid, 1-Ethyl-2-phospholen-1-oxid, 1-Methyl-2-phospholen-l-oxid und doppelbindige Isomere davon. Von diesen ist 3-Methyl-1-phenyl-2-phospholen-1-oxid, welches in der Industrie leicht verfügbar ist, besonders bevorzugt.

[0016] Die Carbodiimidisierung kann durch ein bekanntes Verfahren durchgeführt werden. Beispielsweise wird zu TMXDI, welches in einem Lösungsmittel, welches dazu inert ist, gelöst ist, oder zu TMXDI selbst der oben stehende Katalysator in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% (eine größere Menge ist möglich, wenn die Wirtschaftlichkeit vernachlässigt wird), vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-% auf der Grundlage des gesamten Isocyanats zugesetzt; die Mischung wird bei 150 bis 200°C in einem Inergasstrom (z. B. Stickstoff) oder bei durchperlendem Inertgas gerührt; dadurch wird das Fortschreiten einer Carbodiimidisierung zugelassen (wobei eine Kohlendioxidentfernung stattfindet).
[0017] Die Dauer der Carbodiimidisierung variiert in Abhängigkeit von der Temperatur der Carbodiimidisierung, der Art und der Menge des Katalysators usw., ist jedoch im Allgemeinen nach ungefähr 30 Stunden vollendet, wenn 3-Methyl-l-phenyl-2-phospholen-1-oxid zum TMXDI (ein Ausgangsstoff) in einer Menge von 2 Gew.-% auf der Grundlage des gesamten Isocyanats zugesetzt wird und die Carbodiimidisierung bei 185°C durchgeführt wird, um ein von TMXDI abgeleitetes Carbodiimid zu erhalten.
[0018] Das Fortschreiten der Carbodiimidisierung kann durch Untersuchung der Absorption der Isocyanatgruppe bestätigt werden, welche bei 2.258 cm^{-1} im Infrarot-Absorptionsspektrum sichtbar ist.
[0019] Wenn TMXDI in einer linearen Form polymerisiert wird und das resultierende Carbodiimid einen NCO-Gehalt von 3 Gew.-% aufweist, beträgt der Polymerisationsgrad des Carbodiimids 12,78. Gemäß der qualitativen Analyse unter Verwendung eines Spektrums, welches durch Massenspektrometrie erhalten wird, nimmt man an, dass bei oben stehender Carbodiimidisierung TMXDI auch in einer zyklischen Form polymerisiert wird. Deshalb darf das Carbodiimid, welches bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, keinen hohen Polymerisationsgrad aufweisen.
[0020] Der Hydrolysestabilisator für esterartiges Harz gemäß der vorliegenden Erfindung weist endständige Isocyanatgruppen auf, welche blockiert sind, um die verbleibenden Isocyanatgruppen so weit wie möglich zu reduzieren. Ein derartiges Carbodiimid kann erhalten werden, indem TMXDI mit wenigstens einer Art monofunktionalen Isocyanats vermischt wird, ein Katalysator zugesetzt wird und die Mischung erhitzt wird, um das TMXDI und das monofunktionale Isocyanat einer Kondensationsreaktion zu unterwerfen.
[0021] Das monofunktionale Isocyanat ist nicht besonders eingeschränkt und umfasst beispielsweise n-Butylisocyanat, tert-Butylisocyanat und Cyclohexylisocyanat.
[0022] Das so synthetisierte Carbodiimid wird durch die folgende Formel:

$OCN\text{-}(R_1\text{-}NCN)n\text{-}R_1\text{-}NCO$

(wobei R_1 ein TMXDI-Rest ist, welcher durch Entfernen der NCO-Gruppen vom TMXDI erhalten wird, und n eine ganze Zahl von 1 oder mehr ist), oder durch die folgende Formel wiedergegeben:

$R_2\text{-}NCN\text{-}(R_1\text{-}NCN)m\text{-}R_3$

(wobei R_1 ein TMXDI-Rest ist, welcher durch Entfernen der NCO-Gruppen vom TMXDI erhalten wird; R_2 und R_3 können gleich oder verschieden sein und sind jeweils ein Monoisocyanat-Rest, welcher durch Entfernen einer NCO-Gruppe von einem Monoisocyanat erhalten wird; und m ist eine ganze Zahl von 1 oder mehr).
[0023] Der Hydrolysestabilisator für esterartiges Harz gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst das oben stehende Carbodiimid als den Hauptbestandteil. Der Stabilisator kann allein Carbodiimid enthalten oder das Carbodiimid und ein entsprechendes Zusatzmittel.
[0024] Das Verfahren zur Hydrolysestabilisierung von esterartigem Harz gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst das Mischen eines esterartigen Harzes mit dem Carbodiimid. Das Mischverfahren ist nicht besonders eingeschränkt, und es kann ein entsprechendes Verfahren eingesetzt werden.
[0025] Der Anteil des vorhandenen Hydrolysestabilisators für esterartiges Harz beträgt beispielsweise 0,1 bis 10 Masseteile und vorzugsweise 0,3 bis 5 Masseteile auf 100 Masseteile des esterartigen Harzes. Wenn der Anteil geringer als 0,1 Masseteil ist, ist die Wirkung des Zusatzes nicht ausreichend. Wenn der Anteil mehr als 10 Gew.-% beträgt, verschlechtern sich die Eigenschaften (z. B. Festigkeit und Elastizität) des esterartigen Harzes.
[0026] Die vorliegende Erfindung wird hier nachfolgend ausführlicher durch Beispiele beschrieben. Beispiele, welche mit einem Stern markiert sind, fallen nicht unter den Schutzumfang der vorliegenden Erfindung.

[Synthese von Carbodiimiden]

Synthese 1 (*)

[0027] Zu 300 g m-TMXDI wurde 6 g 3-Methyl-1-phenyl-2-phospholen-1-oxid zugesetzt (ein Carbodiimidisierungskatalysator) (die Verbindung wird hier nachfolgend als der Carbodiimidisierungskatalysator abgekürzt). Sie wurden einer Kondensationsreaktion bei 185°C für 50 Stunden in einem Stickstoffsstrom unterworfen. Das

resultierende Carbodiimid wies einen NCO-Gehalt von 0,05 Gew.-% auf.

Synthesen 2 (*) und 3 (*)

[0028] Die beiden in Tabelle 1 gezeigten Carbodiimide wurden auf die gleiche Weise wie bei Synthese 1 erhalten, außer dass die Anteile der Ausgangsstoffe und die Reaktionszeit so verändert wurden, wie in Tabelle 1 gezeigt.

TABELLE 1

Synthese	TMXDI-Menge (g)	Katalysator-Menge (g)	Reaktions-temp. (°C)	Reaktions-zeit (h)	NCO (%)
2	300	6	185	21	1,35
3	400	8	185	24	0,28

Synthese 4

[0029] Zu 219,6 g TMXDI wurden 19,8 g n-Butylisocyanat (ein Monoisocyanat) und 4,8 g Carbodiimidisierungskatalysator zugesetzt. Sie reagierten bei 185°C für 19 Stunden, um ein Carbodiimid zu erhalten, welches einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad n von 10 aufweist.

Synthesen 5 bis 9

[0030] Die sechs in Tabelle 2 gezeigten Carbodiimide wurden auf die gleiche Weise wie bei Synthese 1 erhalten, außer dass die Anteile der Ausgangsstoffe und die Reaktionszeit so verändert wurden, wie in Tabelle 2 gezeigt.

TABELLE 2

Synthese	TMXDI-Menge (g)	Monoiso-cyanat[*1] und seine Menge (g)	Kata-lysator-Menge (g)	Reaktions-zeit (h)	Polymeri-sations-grad (n)
5	488,0	n-Butyl-isocyanat 19,8	10,2	23	21
6	561,2	Cyclohexyl-isocyanat 25,0	11,7	21	24
7	219,6	Benzyl-isocyanat 26,6	4,9	20	10
8	219,6	Hexyl-isocyanat 25,4	4,9	18	10
9	219,6	Octyl-isocyanat	4,8	19	10

		19,8			

*1: Kettenabruchmittel

Vergleichssynthese 1

[0031] 6,0 g Carbodiimidisierungskatalysator wurde zu 300 g TMXDI zugesetzt. Sie reagierten bei 185°C für 15 Stunden, um ein Carbodiimid zu erhalten, welches endständige Isocyanate und ein Molekulargewicht von ungefähr 1.130 sowie einen NCO-Gehalt von 7,41 Gew.-% aufweist.

Vergleichssynthese 2

[0032] Zu 268,4 g TMXDI wurden 14,6 g tert-Butylamin (ein Kettenabbruchmittel) und 5,37 g Carbodiimidisierungskatalysator zugesetzt. Sie reagierten bei 185°C für 25 Stunden bis die Absorption des Isocyanats im Infrarot-Absorptionsspektrum verschwand, wodurch ein Carbodiimid erhalten wurde, dessen endständige Isocyanatgruppen mit einer Harnstoffgruppe blockiert sind, welches einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad n von 10 aufweist.

Vergleichssynthese 3

[0033] 9,76 g Carbodiimidisierungskatalysator wurde zu 488 g TMXDI zugesetzt. Sie reagierten bei 185°C für 10 Stunden. Wenn der NCO-Gehalt des Reaktionsprodukts 9,30 Gew.-% erreichte, wurde 372 g Methoxypolyoxyethylenalkohol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 520 unter Rühren zugesetzt, während die Temperatur des Systems auf 185°C gehalten wurde. Eine Stunde später wurde eine Umwandlung der endständigen Isocyanatgruppen in eine Urethangruppe, d. h. das Verschwinden des Isocyanats durch ein IR-Absorptionsspektrum bestätigt. Dadurch wurde ein Carbodiimid mit blockierten Endgruppen erhalten, welches ein durchschnittliches Molekulargewicht von ungefähr 1.700 aufweist.

Vergleichssynthese 4

[0034] Zu 268 g TMXDI wurden 26,0 g 2-Ethylhexanol und 5,4 g Carbodiimidisierungskatalysator zugesetzt. Sie reagierten bei 185°C für 20 Stunden bis die Absorption des Isocyanats im Infrarot-Absorptionsspektrum verschwand, wodurch ein Carbodiimid erhalten wurde, dessen endständige Isocyanatgruppen mit einer Harnstoffgruppe blockiert sind, welches einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad n von 10 aufweist.

[Beispiel 1]

[0035] 100 g eines esterartigen Urethan-Elastomers, welches von Nisshinbo Industries, Inc. (Produktserien-Nr.: F-30) hergestellt wird, wurde in 300 g Dimethylformamid (DMF) bei 60°C für 2 Stunden aufgelöst. Dazu wurden 500 g Tetrahydrofuran (THF) und als ein Hydrolysestabilisator 1 g eines der Carbodiimide zugesetzt, welche in oben stehenden Synthesen und Vergleichssynthesen synthetisiert wurden, gefolgt durch Mischen bei 60°C für 1 Stunde. Jede Mischung wurde auf eine Polyethylenterephthalat-(PET)-Folie gegossen und im Vakuum bei 80°C für 1 Stunde und bei 100°C für 2 Stunden getrocknet, um eine Folie zu erhalten, welche eine Dicke von ungefähr 200 bis 250 µm aufweist. Um eine Probe zu erhalten, wurde jede Folie einer Stanzung in der Form einer Hantel Nr. 4, spezifiziert durch JIS K 6301, unterworfen. Jede Probe wurde in Wasser von 95°C für eine Zeitspanne getaucht, welche in Tabelle 3 angegeben ist, und dann wurde die Erhaltung der Reißfestigkeit gemessen. In Tabelle 3 ist die Blindprobe ein Fall, welcher kein Carbodiimid verwendet, und die Referenzen 1 und 2 sind Fälle, welche ein aromatisches Polycarbodiimid (aus 1,3-Diisocyanato-2,4,6-triisopropylbenzol abgeleitet) bzw. ein aromatisches Monocarbodiimid (aus Di-2,6-diisopropylphenylcarbodiimid abgeleitet) verwenden [diese beiden Carbodiimide werden im der japanischen Kokai-(Offenlegungs)-Patentanmeldung Nr. 017939/1995 beschrieben]. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 gezeigt.

TABELLE 3

Erhaltung der Reißfestigkeit

Zeit (Tage)	Carbodiimid zugesetzt								
	Blindprobe	Synthese 1 (*)	Synthese 2 (*)	Synthese 3 (*)	Synthese 4	Synthese 5	Synthese 6	Synthese 7
0	100	100	100	100	100	100	100	100
5	34	81	80	81	80	79	80	78
11	-	67	58	62	62	63	61	60
15	-	56	47	52	50	52	51	51
21	-	34	16	23	22	28	20	20

Zeit (Tage)	Synthese 8	Synthese 9	Vergleichs-synthese 1	Vergleichs-synthese 2	Vergleichs-synthese 3	Vergleichs-synthese 4	Referenz 1	Referenz 2
0	100	100	100	100	100	100	100	100
5	80	80	73	72	66	68	75	71
11	62	60	50	32	17	35	54	37
15	51	52	20	5	17	8	25	-
21	21	23	20	5	17	8	-	-

-: Probestück war verdorben oder zerfallen und konnte nicht gemessen werden.

[Beispiel 2]

[0036] Zu einem Polybutylenterephthalat (PBT), welches von Dainippon Ink and Chemicals, Inc. (Produktserien-Nr.: BT-1000) hergestellt wird, wurde als ein Hydrolysestabilisator 1 Gew.-% eines der Carbodiimide zugesetzt, welche in oben stehenden Synthesen und Vergleichssynthesen synthetisiert wurden. Sie wurden unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders schmelzgeknetet, gefolgt durch Extrudieren unter Verwendung einer T-Form, um eine Folie zu erhalten, welche eine Dicke von 200 µm aufweist. Um eine Probe zu er-

halten, wurde jede Folie einer Stanzung in der Form einer Hantel Nr. 4, spezifiziert durch JIS K 6301, unterworfen. Jede Probe wurde in Wasser von 95°C für eine Zeitspanne getaucht, welche in Tabelle 4 angegeben ist, und dann wurde die Erhaltung der Reißfestigkeit gemessen. In Tabelle 4 ist die Blindprobe ein Fall, welcher kein Carbodiimid verwendet. Die Ergebnisse werden Tabelle 4 gezeigt.

TABELLE 4

Erhaltung der Reißfestigkeit

Zeit (Tage)	Carbodiimid zugesetzt						
	Blindprobe	Synthese 1 (*)	Synthese 2 (*)	Synthese 3 (*)	Synthese 4	Synthese 5	Synthese 6
0	100	100	100	100	100	100	100
10	68	95	90	93	96	97	96
15	42	79	71	76	77	80	78
20	25	44	39	43	44	47	45
30	17	31	28	30	31	35	32

Zeit (Tage)	Synthese 7	Synthese 8	Synthese 8	Vergleichs-synthese 1	Vergleichs-synthese 2	Vergleichs-synthese 3	Vergleichs-synthese 4
0	100	100	100	100	100	100	100
10	96	96	97	72	70	65	68
15	76	77	78	55	47	40	40
20	45	47	48	30	27	23	24
30	30	32	31	21	20	15	17

[Beispiel 3]

[0037] Zu einem Polyethylenterephthalat (PET), welches von Kanebo, Ltd. (Produktserien-Nr.: EFG-7) hergestellt wird, wurde als ein Hydrolysestabilisator 1 Gew.-% eines der Carbodiimide zugesetzt, welche in oben stehenden Synthesen und Vergleichssynthesen synthetisiert wurden. Sie wurden unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders schmelzgeknetet, gefolgt durch Extrudieren unter Verwendung einer T-Form, um eine Folie zu erhalten, welche eine Dicke von 500 μm aufweist. Um eine Probe zu erhalten, wurde jede Folie einer Stanzung in der Form einer Hantel Nr. 4, spezifiziert durch JIS K 6301, unterworfen. Jede Probe wurde auf einem Edelstahldrahtnetz in einer Atmosphäre von 95°C und 90% relativer Luftfeuchte für eine Zeitspanne platziert, welche in Tabelle 5 angegeben ist, und dann wurde die Erhaltung der Reißfestigkeit gemessen. In Tabelle 5 ist die Blindprobe ein Fall, welcher kein Carbodiimid verwendet. Die Ergebnisse werden Tabelle 5 gezeigt.

TABELLE 5

Erhaltung der Reißfestigkeit

Zeit (Tage)	Carbodiimid zugesetzt							
	Blindprobe	Synthese 1 (*)	Synthese 2 (*)	Synthese 3 (*)	Synthese 4	Synthese 5	Synthese 6	
0	100	100	100	100	100	100	100	
10	102	101	101	100	105	101	103	
30	94	100	100	101	100	102	101	
60	73	98	98	95	97	95	92	

Zeit (Tage)	Synthese 7	Synthese 8	Synthese 8	Vergleichs-synthese 1	Vergleichs-synthese 2	Vergleichs-synthese 3	Vergleichs-synthese 4
0	100	100	100	100	100	100	100
10	102	101	103	101	102	101	100
30	100	101	102	95	100	97	99
60	95	97	97	65	82	67	80

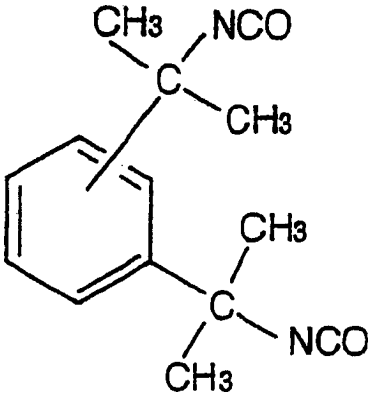
[0038] Der Hydrolysestabilisator für Estergruppen enthaltendes Harz gemäß der vorliegenden Erfindung enthält als den Hauptbestandteil ein Carbodiimid, welches aus Tetramethylxylylendiisocyanat abgeleitet wurde, dessen endständige Gruppen mit einem Monoisocyanat blockiert sind. Der vorliegende Hydrolysestabilisator weist deshalb eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit esterartigen Harzen auf, wie beispielsweise Polyes-

ter-Polyurethanharz und dergleichen, und kann leicht problemlos während der Synthese oder dem Schmelzkneten des esterartigen Harzes zugesetzt werden; weist ferner ein hohes Molekulargewicht auf; und kann folglich eine ausreichende hydrolysehemmende Wirkung auf esterartige Harze zeigen.

[0039] Das Verfahren zur Hydrolysestabilisierung von esterartigem Harz gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst das Mischen eines Estergruppen enthaltenden Harzes mit oben stehendem Carbodiimid; das Verfahren kann folglich leicht ausgeführt werden und kann eine hydrolysestabilisierende Wirkung auf Estergruppen enthaltende Harze entfalten.

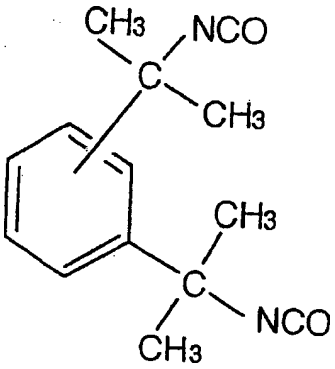
Patentansprüche

1. Hydrolysestabilisator für Estergruppen enthaltendes Harz, als die Hauptkomponente umfassend ein Carbodiimid, welches aus Tetramethylxylylendiisocyanat abgeleitet wird, welches durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



und welches die endständigen Isocyanatgruppen aufweist, welche mit Monoisocyanat(en) blockiert sind.

2. Verfahren zur Hydrolysestabilisation für Estergruppen enthaltendes Harz, umfassend das Mischen eines Estergruppen enthaltenden Harzes mit einem Carbodiimid, welches aus Tetramethylxylylendiisocyanat abgeleitet wird, welches durch die folgende Formel wiedergegeben wird:



und welches die endständigen Isocyanatgruppen aufweist, welche mit Monoisocyanat(en) blockiert sind.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Carbodiimid in einer Menge von 0,1 bis 10 Masseteilen auf 100 Masseteile des Estergruppen enthaltenden Harzes verwendet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen