



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 22 500 T2 2004.05.06**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 799 843 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 18/79**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 22 500.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 104 707.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.03.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.10.1997**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **04.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.05.2004**

(30) Unionspriorität:

10459996 02.04.1996 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Nisshinbo Industries, Inc., Tokio/Tokyo, JP

(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**

(74) Vertreter:

**Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,
80538 München**

(54) Bezeichnung: **Carbodiimide enthaltende Polyurethanharze**

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**Hintergrund der Erfindung****1. Fachgebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein neuartiges Polyurethanharz. Genauer gesagt betrifft die vorliegende Erfindung ein Polyurthanharz, das Carbodiimidgruppen in der Molekülkette enthält und eine über einen langen Zeitraum hinweg stabile Wasserfestigkeit zeigt.

2. Stand der Technik

[0002] Polyurethanharze weisen eine hohe Elastizität auf und finden verschiedenartige Anwendungen, wie zum Beispiel Formprodukten, Schnüren, Beschichtungsfilmen etc. Allerdings sind sie von minderwertiger chemischer Beständigkeit, Wärme- und Wasserfestigkeit und werden daher nicht bei Anwendungen eingesetzt, bei denen diese Eigenschaften erforderlich sind, wie zum Beispiel bei Schläuchen und Dichtungen von Kraftfahrzeugmotoren und deren Peripherie.

[0003] Von den verschiedenen Polyurethanharzen enthalten die Polyester-Polyurethanharze, die aus einem Polyesterpolyol erhalten werden, eine hohe Anzahl von Esterbindungen im Molekül, weshalb bei Anwendung unter Hochtemperatur- und hochfeuchten Bedingungen eine Hydrolyse der Esterbindungen und dadurch eine Reduktion des Molekulargewichts eintritt, was die Festigkeit und das Elastizitätsmodul verschlechtern kann.

[0004] Um die oben genannten Probleme der Polyurethanharze, die durch Hydrolyse der Esterbindungen und der daraus folgenden Reduktion des Molekulargewichts entstehen, zu mildern, wurde die Beigabe eines Zusatzstoffes zum Polyurethanharz vorgeschlagen. Ein Beispiel dafür ist die Zugabe von Epoxy, Oxazolin, Carbodiimid oder ähnlichem zu einem Polyurethanharz, um dadurch die durch Hydrolyse des Polyurethanharzes entstandene Carboxylgruppe einzufangen und die Haltbarkeit des Polyurethanharzes zu verlängern.

[0005] Da allerdings der Zusatzstoff dem Polyurethan einfach nur zugesetzt wird, blutet dieser Zusatzstoff an die Oberfläche des Polyurethanharzes aus; wird der Zusatzstoff einem Polyurethanharz zugegeben, das in Kontakt mit einem Lösungsmittel oder einem Öl kommt, so wird er durch das Lösungsmittel oder Öl extrahiert, was die Wirkung von Lösungsmittel oder Öl und die Hydrolysebeständigkeit des Polyurethanharzes verschlechtert. Daher ist die Wirkung der Zugabe des oben genannten Zusatzstoffes zum Polyurethanharz, um die Hydrolysebeständigkeit zu erhöhen, nicht völlig zufriedenstellend.

[0006] Da der oben genannte Zusatzstoff im allgemeinen ein pulverförmiger Feststoff mit einem hohen Schmelzpunkt ist, ist darüber hinaus ein sehr kompliziertes Gerät und relativ lange Zeit erforderlich, um ihn im Polyurethanharz zu dispergieren.

Aufgabe und Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Beseitigung der oben genannten Nachteile des Stands der Technik und in der Bereitstellung eines Polyurethanharzes, das Carbodiimid-Bindungen in der Molekülkette enthält und das eine über einen langen Zeitraum hinweg stabile Hydrolysebeständigkeit ohne Verlust der Carbodiimid-Bindungen im Molekül und eine verbesserte Wärmebeständigkeit aufweist.

[0008] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Polyurethanharz bereitgestellt, das aus einer Diol-Komponente und einer Diisocyanat-Komponente mittels eines herkömmlichen Verfahrens erhalten wird, wobei die Diisocyanat-Komponente umfasst: mindestens eine Art von unmodifiziertem Diisocyanat, und mindestens eine Art von Carbodiimid-modifiziertem aromatischem Diisocyanat, das an einer oder beiden der Ortho-Positionen der beiden Isocyanat-Gruppen einen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Substituenten aus einem oder mehreren Kohlenstoffatomen aufweist, und wobei das Molverhältnis von unmodifiziertem Diisocyanat zu Carbodiimidmodifiziertem aromatischem Diisocyanat 35–0,1 : 1 beträgt.

[0009] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird außerdem ein Polyurethanharz bereitgestellt, das aus einer Diol-Komponente und einer Diisocyanat-Komponente mittels eines herkömmlichen Verfahrens erhalten wird, wobei die Diisocyanat-Komponente umfasst:

mindestens eine Art von unmodifiziertem Diisocyanat, und

mindestens eine Art von Carbodiimid-modifiziertem aliphatischen Diisocyanat, wobei mindestens einer der beiden Kohlenstoffe, die jeweils mit einer Isocyanat-Gruppe verbunden sind, di- oder trisubstituiert ist und das Molverhältnis von unmodifiziertem Diisocyanat zu Carbodiimid-modifiziertem aliphatischen Diisocyanat 35–0,1 : 1 beträgt.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0010] Die vorliegende Erfindung wird im folgenden ausführlich beschrieben.

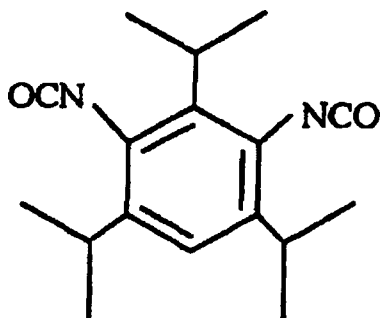
[0011] Wie oben erwähnt, wird das Polyurethanharz der vorliegenden Erfindung aus einer Diol-Komponente und einer Diisocyanat-Komponente mittels eines herkömmlichen Verfahrens erhalten. Die Diol-Komponente als dem ersten Bestandteil des Polyurethanharzes kann ein beliebiges Diol sein, sofern es herkömmlicherweise zur Herstellung eines Polyurethanharzes verwendet wird. Beispiele für das Diol sind gesättigte oder ungesättigte niedermolekulare Glycole wie Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglycol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, 1,4-Butendiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol und ähnliches; Alkylglycidylether wie n-Butylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether und ähnliches; Polyesterpolyole, wie durch Dehydrieren und Kondensieren eines Monocarbonsäure-Glycidylalkoholesters (zum Beispiel Versäure-Glycidylalkoholester) und einer dibasischen Säure oder eines Anhydrids davon erhalten (zum Beispiel Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Succinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Dimer-säure); und Polyesterpolyole, wie durch ringöffnende Polymerisation einer cyclischen Esterverbindung erhalten.

[0012] Das Polyurethanharz der vorliegenden Erfindung unterscheidet sich nicht von herkömmlichen Urethanharzen, da es ebenfalls aus einer Diol-Komponente und einer Diisocyanat-Komponente zusammengesetzt ist. Allerdings ist das vorliegende Polyurethanharz dadurch gekennzeichnet, dass die Diisocyanat-Komponente als dem zweiten Bestandteil des Harzes mindestens eine Art von unmodifiziertem Diisocyanat und mindestens eine Art von Carbodiimid-modifiziertem Diisocyanat umfasst.

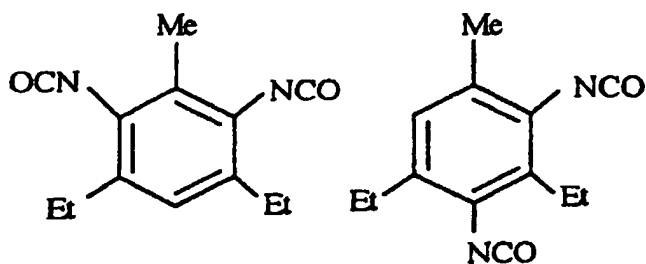
[0013] In der offengelegten Japanischen Patentanmeldung Nr. 5-302050 ist eine Druckfarbe unter Verwendung einer Urethanharz-Zusammensetzung beschrieben, bestehend aus einem Polyol, einem Carbodiimid-modifizierten Diisocyanat, einem Kettenverlängerer etc. Das in der Literatur beschriebene Urethanharz verwendet allerdings als der Isocyanat-Komponente lediglich ein Carbodiimid-modifiziertes Diisocyanat und weist daher ein niedriges Elastizitätsmodul auf, wie in den später beschriebenen Vergleichsbeispielen gezeigt, und somit keine zufriedenstellenden Eigenschaften bei Anwendung als allgemeines Elastomer, Formmaterial, Kunstleder, Dichtmittel oder Film.

[0014] Das unmodifizierte Diisocyanat, einer der zweiten Bestandteile des vorliegenden Polyurethanharzes, kann jegliches unmodifizierte Diisocyanat sein, sofern es herkömmlicherweise zur Herstellung des Polyurethanharzes verwendet wird. Beispiele für das unmodifizierte Diisocyanat sind 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, Dialkyldiphenylmethandiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isopropylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Methylendiisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Xylylendiisocyanat, hydriertes Xylylendiisocyanat, Isophorondüisocyanat, Lysindiisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatmethyl)-cyclohexan, Methylcyclohexandiisocyanat, m-Tetramethylxylylendiisocyanat, 2,4,6-Triisopropylbenzoldiisocyanat, Isopropyliden-bis(4-cyclohexylisocyanat) und Tolidindiisocyanat.

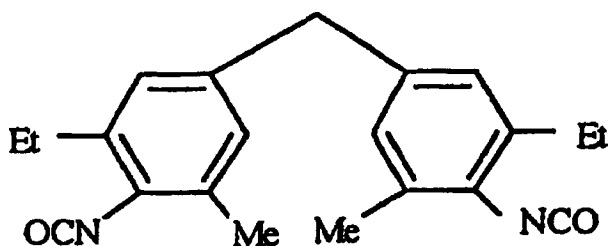
[0015] Das Carbodiimid-modifizierte Diisocyanat, welches der andere des zweiten Bestandteils des vorliegenden Polyurethanharzes ist, umfasst ein Carbodiimidmodifiziertes aromatisches Diisocyanat von hoher sterischer Hinderung, das an einer oder beiden der Ortho-Positionen der beiden Isocyanat-Gruppen einen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Substituenten von ein oder mehreren Kohlenstoffatomen aufweist. Spezifische Beispiele für ein derartiges Carbodiimid-modifiziertes aromatisches Diisocyanat sind abgeleitet von einem Diisocyanat, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2,4,6-Triisopropylbenzoldiisocyanat, wie dargestellt durch die folgende Formel:



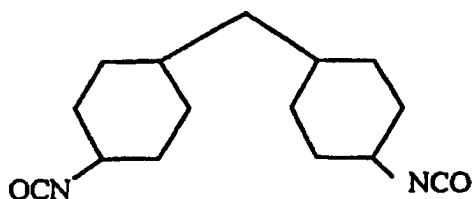
[0016] Diethyltoluylendiisocyanat, wie dargestellt durch die folgende Formeln:



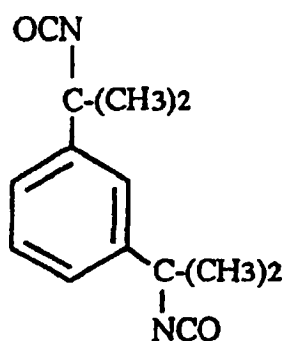
(entweder eines oder ein Gemisch der beiden) und 3,3'-Ethyl-5,5'-methyl-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, wie dargestellt durch die folgende Formel:



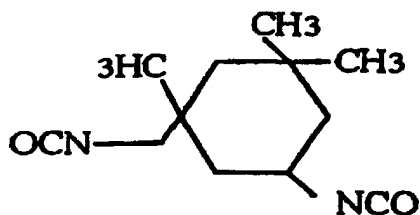
[0017] Das Carbodiimid-modifizierte Diisocyanat, welches den anderen des zweiten Bestandteils des vorliegenden Polyurethanharzes darstellt, umfasst auch ein Carbodiimid-modifiziertes aliphatisches Diisocyanat, worin zumindest einer der beiden Kohlenstoffe, die jeweils mit einer Isocyanatgruppe verbunden sind, di- oder trisubstituiert ist. Zu spezifischen Beispielen für solch ein Carbodiimid-modifiziertes aliphatisches Diisocyanat zählen solche, die von einem Diisocyanat abgeleitet sind, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, wie dargestellt durch die folgende Formel:



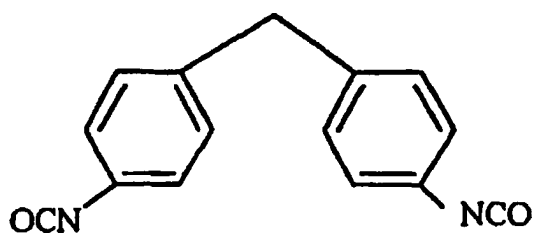
[0018] Tetramethylxylylendiisocyanat, wie dargestellt durch die folgende Formel:



und Isophorondiisocyanat, wie dargestellt durch die folgende Formel:



[0019] Die oben genannten Diisocyanate können einzeln oder in Gemischen von zwei oder mehreren Verbindungen verwendet werden. Wo allerdings ein aromatisches Diisocyanat von geringer sterischer Hinderung oder ein aliphatisches Diisocyanat, bei dem die mit einer Isocyanat-Gruppe verbundene(n) Kohlenstoffe monosubstituiert oder unsubstituiert ist, zum Beispiel 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, wie dargestellt durch die folgende Formel:



oder Hexamethylendiisocyanat, wie dargestellt durch $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$, ist der Erhalt eines Carbodiimid-modifizierten Diisocyanats, das bei der vorliegenden Erfindung verwendbar ist, unmöglich, da eine Vernetzung zwischen den Carbodiimid-Gruppen oder eine Uretonimin-Vernetzung zwischen Carbodiimid und Isocyanat stattfindet, was zu Verdickung und Verfestigung führen kann.

[0020] Das Carbodiimid-modifizierte Diisocyanat kann aus oben genanntem Diisocyanat mittels einer Reaktion unter Verwendung eines Carbodiimidisations-Katalysators synthetisiert werden.

[0021] Der Carbodiimidisations-Katalysator besteht vorzugsweise in einer organischen Phosphor-artigen Verbindung, ganz besonders in Phospholenoxid angesichts seiner Aktivität. Spezifische Beispiele dafür 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-1-oxid und deren Isomere mit Doppelbindungen. Von diesen ist 3-Methyl-1-phenyl-2-phospholen-1-oxid, welches im Handel erhältlich ist, besonders bevorzugt.

[0022] Das Carbodiimid-modifizierte Diisocyanat kann mittels eines bekannten Verfahrens hergestellt werden. Zum Beispiel kann es durch Zugabe zu oben genanntem Diisocyanat des oben erwähnten Katalysators in einer Menge von 0,1–10 Gew.-% (bei Vernachlässigung der Wirtschaftlichkeit ist auch eine größere Menge möglich), vorzugsweise 0,5–5 Gew.-%, bezogen auf das Diisocyanat, in Gegenwart oder Abwesenheit eines gegenüber dem Isocyanat inerten Lösungsmittels, in einem Inertgas-(zum Beispiel Stickstoff)-Strom oder bei Sprudeln des Inertgases durch das Lösungsmittel und Rühren des Gemisch bei 120–200°C, um eine Kohlendioxid-Entweichung und eine Kondensation zu erreichen.

[0023] Die Rate der Carbodiimidisation variiert in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Diisocyanats, wobei eine zu hohe Rate die Kontrolle des Polymerisationsgrades erschwert. Daher wird die Reaktion vorzugsweise bei einer geeigneten Menge an Katalysator und einer geeigneten Reaktionstemperatur vorgenommen. Zum Beispiel kann bei der Carbodiimid-Modifikation eines aliphatischen Diisocyanats die Menge an Katalysator 0,1–10 Gew.-%, bevorzugt 0,5–5 Gew.-%, und die Reaktionstemperatur 120–200°C betragen; bei der Carbodiimid-Modifikation eines aromatischen Diisocyanats kann die Menge an Katalysator 0,01–5 Gew.-%, bevorzugt 0,05–1 Gew.-%, und die Reaktionstemperatur 50–180°C betragen.

[0024] Das derart hergestellte Carbodiimid-modifizierte Diisocyanat weist vorzugsweise 1–20, bevorzugter 1–15 Carbodiimid-Gruppen auf, da ein solches Carbodiimidmodifiziertes Diisocyanat einen niedrigen Schmelzpunkt und eine geringe Viskosität besitzt und leicht mit anderen Materialien für das Polyurethanharz dispergiert oder vermengt werden kann.

[0025] Das Polyurethanharz der vorliegenden Erfindung kann durch Umsetzen der oben genannten Diol-Komponente und der oben genannten Diisocyanat-Komponente, umfassend mindestens eine Art von unmodifiziertem Diisocyanat und mindestens eine Art von Carbodiimid-modifiziertem Diisocyanat, gemäß einem herkömmlichen Verfahren hergestellt werden.

[0026] Die obige Urethanisation wird bei 20–200°C, bevorzugt 60–150°C, vorgenommen. Da es sich bei dieser Urethanisation um eine exotherme Reaktion handelt, ist eine exakte Kontrolle der Reaktionstemperatur schwierig. Ist allerdings die Reaktionstemperatur zu gering, so ist die Reaktionsrate klein und ein langer Zeitraum dafür erforderlich. Ist die Reaktionstemperatur zu hoch, so wird die Reaktionsrate zu groß und findet eine ungenügende Vermengung statt, was eine ungleichmäßige Reaktion und Zerstörung (Verbrennung) des entstandenen Polyurethanharzes bewirken kann.

[0027] Ist die Urethanisationsrate klein, so ist die Verwendung eines herkömmlichen Urethanisations-Katalysators, zum Beispiel eines Amins (zum Beispiel Triethylendiamin) oder eine Organotins (zum Beispiel Dibutylzinndilaurat), in einer Menge von 0,001–1 Gew.-%, bezogen auf das gebildete Polyurethanharz, möglich. Außerdem ist zum Zeitpunkt der Synthese die Verwendung mindestens einer Art von Lösungsmittel, wie zum Beispiel von Dimethylformamid (DMF), Tetrahydrofuran (THF), Methylethylketon (MEK), Toluol oder ähnlichem, möglich.

[0028] Außerdem ist (1) das Umsetzen einer Diol-Komponente mit einer Diisocyanat-Komponente zum Synthetisieren eines Isocyanatgruppe-terminierten Vorpolymeres und das Anhängen an das Vorpolymer eines Kettenverlängerers, bestehend aus einem Diol (zum Beispiel Butandiol, Ethylenglycol oder Propylen-glycol) oder eines Diamins (zum Beispiel Ethylendiamin, Propylendiamin, Triethylendiamin, Butylendiamin oder Hexylendiamin), oder (2) das Umsetzen einer Diol-Komponente mit einem unmodifizierten Diisocyanat zum Synthetisieren eines Hydroxylgruppetermi-

cyanats an das Vorpolymer, oder (3) das Umsetzen einer Diol-Komponente mit einem unmodifizierten Diisocyanat zum Synthetisieren eines Hydroxylgruppeterminierten Vorpolymers, das Umsetzen des Vorpolymers mit einem Carbodiimidmodifizierten Diisocyanat und das Anhängen eines Kettenverlängerers an das Reaktionsprodukt, möglich.

[0029] Außerdem ist (1) das Umsetzen einer Diol-Komponente mit einem Carbodiimidmodifizierten Diisocyanat zum Synthetisieren eines Hydroxylgruppe-terminierten Vorpolymers und das Umsetzen des Vorpolymers mit einem unmodifizierten Diisocyanat möglich oder (2) das Umsetzen einer Diol-Komponente mit einem Carbodiimid-modifizierten Diisocyanat zum Synthetisieren eines Hydroxylgruppeterminierten Vorpolymers, das Umsetzen des Vorpolymers mit einem unmodifizierten Diisocyanat zum Synthetisieren eines Isocyanatgruppe-terminierten Vorpolymers und das Anhängen eines Kettenverlängerers an das Vorpolymer, oder (3) das Umsetzen einer Diol-Komponente mit einem Carbodiimid-modifizierten Diisocyanat und einer Diol-Komponente mit einem unmodifizierten Diisocyanat zum Synthetisieren eines Hydroxylgruppe-terminierten Vorpolymers und eines Isocyanatgruppe-terminierten Vorpolymers und das Mischen der beiden Vorpolymere, oder (4) das Umsetzen einer Diol-Komponente mit einem Carbodiimid-modifizierten Diisocyanat und einer Diol-Komponente mit einem unmodifizierten Diisocyanat zum Synthetisieren eines Hydroxylgruppe-terminierten Vorpolymers und eines Isocyanatgruppe-terminierten Vorpolymers, das Mischen der beiden Vorpolymere und das Anhängen eines Kettenverlängerers an das Gemisch, möglich.

[0030] Außerdem ist das Zugabe eines Carbodiimid-modifizierten Diisocyanats oder eines Isocyanatgruppe-terminierten Vorpolymers, eines bekannten Isocyanat-Blockiermittels wie Phenol (zum Beispiel Phenol oder Xylenol), aliphatischer Alkohol (zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Cyclohexylalkohol), Oxim (zum Beispiel Methylethylketoxim), Amin, Amid, Imid, Lactam (zum Beispiel ϵ -Caprolactam), Dicarbonyl-Verbindung (zum Beispiel Diethylmalonat oder Ethylacetoacetat) oder ähnliches zum Blockieren der Isocyanatgruppe und das Erhitzen des resultierenden Produkts mit einem Hydroxylgruppe-terminierten Vorpolymer und einem Kettenverlängerer (zum Beispiel bifunktioneller oder höherer Alkohol oder Amin) zum Regenerieren des Isocyanats und das Umsetzen mit einer Hydroxylgruppe zum Synthetisieren eines Polyurethans möglich.

[0031] Bei obiger Reaktion ist die Zugabe einer geeigneten Menge eines Carbodiimidisations-Katalysators zum Urethanisationssystem möglich, um einen Teil der im System verbliebenen Isocyanatgruppen zu Carbodiimidgruppen umzuwandeln und dadurch Carbodiimid-Bindungen in das Molekül des gebildeten Polyurethanharzes einzuführen.

[0032] Bei obiger Reaktion differiert die Menge an Carbodiimidisations-Katalysator in Abhängigkeit vom Gehalt an Isocyanatgruppe im umzusetzenden Material, der Art und Menge des verwendeten Urethanisations-Katalysators und der angewandten Urethanisationstemperatur.

[0033] Beim wie oben erzeugten vorliegenden Polyurethanharz kann das Molverhältnis von unmodifiziertem Diisocyanat zu Carbodiimid-modifiziertem Diisocyanat zum Beispiel 35–0,1 : 1, bevorzugt 10–0,5 : 1 betragen. Übersteigt der Gehalt an unmodifiziertem Diisocyanat die Obergrenze, so weist das resultierende Polyurethanharz eine geringe Hydrolysebeständigkeit auf; liegt der Gehalt unterhalb der Untergrenze, so ist der Erhalt eines Polyurethanharzes von hoher Elastizität unmöglich.

[0034] Beim vorliegenden Polyurethanharz beträgt der Gehalt an Carbodiimidgruppen, wie von mindestens einer Art von Carbodiimid-modifiziertem Diisocyanat beigesteuert, vorzugsweise 1×10^{-2} bis 1×10^{-6} Mol, bevorzugt 1×10^{-3} bis 1×10^{-5} Mol pro g des Polyurethanharzes. Liegt der Gehalt an Carbodiimidgruppen unter der Untergrenze, so weist das resultierende Polyurethanharz eine geringe Hydrolysebeständigkeit auf; liegt der Gehalt an Carbodiimidgruppen über der Obergrenze, so zeigt das resultierende Polyurethanharz eine zu geringe Elastizität, was den Erhalt eines zufriedenstellenden Polyurethanharzes unmöglich macht.

[0035] Beim vorliegenden Polyurethanharz kann das Molekulargewicht zum Beispiel 5.000–200.000 und der Index (NCO/OH) zum Beispiel 0,8–1,5, vorzugsweise 1,0–1,1, betragen.

[0036] Das vorliegende Polyurethanharz wird als eine Substanz erhalten, die bei atmosphärischer Temperatur fest ist, sofern kein Lösungsmittel bei der Herstellung verwendet wird. Daher kann es nach Lösen in einem Lösungsmittel in Form dieser Lösung oder nach dem Mahlen in Form eines Pulvers verwendet werden; oder kann unter Verwendung eines Extruders oder einer Spritzgießmaschine bei 150–250°C, bevorzugt 170–200°C, zum Erhalt eines Produkts geformt oder gespritzt werden. Selbstverständlich kann das Polyurethanharz auch vor der Verfestigung in einen Extruder oder ähnliches eingebracht werden, worin es zur Vervollständigung der Urethanisation schmelzgeknetet wird.

[0037] Während der Herstellung des vorliegenden Polyurethanharzes ist die problemlose Zugabe bekannter Zusatzstoffe wie eines Oxidationshemmers, Ultraviolett-Absorptionsmittels, Lichtstabilisators und ähnliches möglich.

[0038] Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen ausführlicher beschrieben.

Synthese der Carbodiimid-modifizierten Diisocyanate

Synthesebeispiel 1

[0039] In einen separierbaren 500-ml-Kolben, ausgestattet mit einem Kondensationsrohr, wurden 200 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und 1 g 3-Methyl-1-phenyl-2-phospholen-1-oxid eingebracht. Diese wurden unter Verwendung eines mechanischen Rührers in einem Stickstoffstrom bei 185°C über 3 Stunden hinweg zum Erhalt eines Carbodiimid-modifizierten Diisocyanats mit einem mittleren Molekulargewicht von 480 und einem mittleren Polymerisationsgrad von $n = 1$ gerührt.

Synthesebeispiele 2 bis 36

[0040] Die in Tabelle 1 gezeigten Carbodiimid-modifizierten Diisocyanate wurden unter Durchführung desselben Vorgangs wie im Synthesebeispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Reaktionszeit und das Diisocyanat verändert wurden. Übrigens betrug in den Synthesebeispielen 19 bis 36 die Katalysatormenge 0,3%.

Tabelle 1

Nr. des Synthesebeispiels	Verwendetes Diisocyanat	mittlerer Polymerisationsgrad
1	HMDI	1
2	HMDI	3
3	HMDI	5
4	HMDI	7
5	HMDI	10
6	HMDI	15
7	IPDI	1
8	IPDI	3
9	IPDI	5
10	IPDI	7
11	IPDI	10
12	IPDI	15
13	TMXDI	1
14	TMXDI	3
15	TMXDI	5
16	TMXDI	7
17	TMXDI	10
18	TMXDI	15
19	E,M-MDI	1
20	E,M-MDI	3
21	E,M-MDI	5
22	E,M-MDI	7
23	E,M-MDI	10
24	E,M-MDI	15
25	E-TDI	1
26	E-TDI	3
27	E-TDI	5
28	E-TDI	7
29	E-TDI	10
30	E-TDI	15
31	TIDI	1
32	TIDI	3
33	TIDI	5
34	TIDI	7
35	TIDI	10
36	TIDI	15

In Tabelle 1 sind die genannten Diisocyanate die folgenden:

HMDI: 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat

IDPI: Isophorondiisocyanat

TMXDI: Tetramethylxylylendiisocyanat

E,M-MDI: 3,3'-Ethyl-5,5'-methyl-4,4'-diphenylmethandiisocyanat

E-TDI: Diethyltoluylendiisocyanat

TIDI: 2,4,6-Triisopropylbenzoldiisocyanat

Synthese der Polyurethanharze

Beispiele 1A bis 36B

[0041] 2.113 g eines Polyesterpolyols mit einem mittleren Molekulargewicht von 2.113, bestehend aus Adipinsäure/Ethylenglycol/Propylenglycol, wurden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und eines der in Synthesebeispielen 1 bis 36 erhaltenen Carbodiimid-modifizierten Diisocyanate in den in Tabelle 2 jeweils gezeigten Mengen zugegeben. Jedes Gemisch wurde einer Reaktion bei 80°C für 5 Stunden zum Erhalt verschiedener Vorpolymere unterzogen. Eines der Vorpolymere und 200 g Butandiol wurden unter Verwendung eines Schmelzextrusionsreaktors umgesetzt; das resultierende Polyurethan wurde bei einer Endtemperatur von 185°C unter Verwendung einer T-Düse mit einer Dicke von 250 µm zum Erhalt verschiedener Filme extrudiert; jeder Film wurde mit einer Wickelmaschine aufgerollt.

Tabelle 2

Beispiel	Diisocyanate	A	B	C	D	E
	MDI	821	721	596	423	346
1	Syn.bsp. 1	48	240	480	812	960
2	Syn.bsp. 2	92	458	916	1550	----
3	Syn.bsp. 3	135	676	1352	2288	----
4	Syn.bsp. 4	279	894	1788	----	----
5	Syn.bsp. 5	244	1221	2442	----	----
6	Syn.bsp. 6	353	1766	----	----	----
7	Syn.bsp. 7	44	222	444	751	888
8	Syn.bsp. 8	84	422	844	1428	1688
9	Syn.bsp. 9	124	622	1244	----	----
10	Syn.bsp.10	162	822	1644	----	----
11	Syn.bsp.11	244	1122	2244	----	----
12	Syn.bsp.12	224	1622	----	----	----
13	Syn.bsp.13	40	200	400	677	800
14	Syn.bsp.14	76	379	757	1281	1514
15	Syn.bsp.15	111	557	1113	----	----
16	Syn.bsp.16	147	735	1470	----	----
17	Syn.bsp.17	201	1003	2005	----	----
18	Syn.bsp.18	290	1448	----	----	----
19	Syn.bsp.19	75	374	748	1266	1496
20	Syn.bsp.20	145	726	1452	----	----
21	Syn.bsp.21	216	1078	----	----	----
22	Syn.bsp.22	286	1430	----	----	----
23	Syn.bsp.23	392	----	----	----	----
24	Syn.bsp.24	568	----	----	----	----
25	Syn.bsp.25	42	210	420	711	840
26	Syn.bsp.26	80	398	796	1347	1592
27	Syn.bsp.27	177	586	1172	----	----
28	Syn.bsp.28	155	774	1548	----	----
29	Syn.bsp.29	211	1056	2112	----	----
30	Syn.bsp.30	305	1526	----	----	----
31	Syn.bsp.31	53	266	532	900	1064
32	Syn.bsp.32	102	510	1020	1275	----
33	Syn.bsp.33	151	754	1508	----	----
34	Syn.bsp.34	200	998	1996	----	----
35	Syn.bsp.35	273	1364	----	----	----
36	Syn.bsp.36	395	1974	----	----	----

[0042] In Tabellen 2–4 bezieht sich MDI auf 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat; Beispiel 1A bedeutet zum Beispiel, dass in der Spalte A der Tabelle 2 821 g an 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 48 g des Carbodiimid-modifizierten Diisocyanats aus Synthesebeispiel 1 verwendet wurden.

Vergleichsbeispiel 1

[0043] 2.113 g eines Polyesterpolyols mit einem mittleren Molekulargewicht von 2.113, bestehend aus Adipinsäure/Ethylenglycol/Propylenglycol, wurden 846 g an 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat zugegeben. Das Gemisch wurde einer Reaktion bei 80°C für 5 Stunden zum Erhalt eines Vorpolymers unterzogen. Das Vorpolymer und 200 g Butandiol wurden unter Verwendung eines Schmelzextrusionsreaktors umgesetzt; das resultierende

Polyurethan wurde bei einer Endtemperatur von 185°C unter Verwendung einer T-Düse mit einer Dicke von 250 µm zum Erhalt eines Films extrudiert; der Film wurde mittels eines Wickelgeräts aufgerollt.

Hydrolysetest

[0044] Jeder der in Beispielen 1A bis 36B und Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Polyurethanfilme wurde einer Stanzung zum Erhalt von Teststücken in Hantelform unterzogen. Jedes Teststück wurde in Wasser mit 95°C eingetaucht, am 15. Tag danach herausgenommen und auf die Beibehaltung der Zugfestigkeit gemessen (%). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt. Übrigens brach der Polyurethanfilm aus Vergleichsbeispiel 1.

Tabelle 3

Beispiel	A	B	C	D	E
1	58	60	63	70	75
2	59	62	65	73	77
3	62	67	69	72	-
4	65	68	70	-	-
5	68	72	75	-	-
6	72	74	-	-	-
7	43	47	52	60	63
8	45	49	54	62	68
9	52	49	56	-	-
10	60	62	64	-	-
11	62	55	67	-	-
12	65	68	-	-	-
13	72	74	78	80	82
14	72	75	80	83	85
15	74	77	82	-	-
16	76	79	86	-	-
17	79	80	86	-	-
18	82	85	-	-	-
19	36	42	45	49	56
20	39	44	48	-	-
21	43	47	-	-	-
22	47	50	-	-	-
23	52	-	-	-	-
24	59	-	-	-	-
25	40	44	46	49	52
26	43	47	49	54	57
27	47	50	56	-	-
28	52	54	62	-	-
29	56	58	65	-	-
30	59	64	-	-	-
31	60	62	65	64	70
32	63	64	67	68	-
33	65	67	69	-	-
34	69	70	72	-	-
35	72	74	-	-	-
36	74	79	-	-	-

Synthese der Polyurethanharze

Vergleichsbeispiele 2 bis 10

[0045] 2.113 eines Polyesterpolyols mit einem mittleren Molekulargewicht von 2.113, bestehend aus Adipinsäure/Ethylenglycol/Propylenglycol, wurde ein in Tabelle 4 gezeigtes Carbodiimid-modifiziertes Diisocyanat in einer in Tabelle 4 gezeigten Menge zugegeben. Das Gemisch wurde einer Reaktion bei 80°C für 5 Stunden zum Erhalt eines Vorpolymers unterzogen. Das Vorpolymer und 200 g Butandiol wurden unter Verwendung eines Schmelzextrusionsreaktors umgesetzt; das resultierende Polyurethan wurde bei einer Endtemperatur von 185°C unter Verwendung einer T-Düse mit einer Dicke von 250 µm extrudiert. Allerdings wiesen alle erhaltenen Polyurethane eine geringe Elastizität auf und konnten nicht zur Form eines Films extrudiert werden.

Tabelle 4

Vergleichsbeispiel	Carbodiimid-modifiziertes Diisocyanat		
	verwendetes Diisocyanat	mittlerer Polymerisationsgrad	Verwendete Menge
2	HMDI	3	3100
3	HMDI	5	4575
4	HMDI	10	8264
5	IPDI	3	2562
6	IPDI	5	3766
7	IPDI	10	6785
8	TMXDI	3	2856
9	TMXDI	5	4210
10	TMXDI	10	7594
11	TIDI	3	4914
12	TIDI	5	7296
13	TIDI	10	13252
14	E,M-MDI	3	2694
15	E,M-MDI	5	3966
16	E,M-MDI	10	7147
17	E-TDI	3	3452
18	E-TDI	5	5103
19	E-TDI	10	9232

[0046] Wie aus obigem ersichtlich, wird mit der vorliegenden Erfindung ein Polyurethanharz mit Carbodiimid-Bindungen in der Molekülkette bereitgestellt, welches eine über einen langen Zeitraum hinweg stabile Wasserfestigkeit zeigt.

Patentansprüche

1. Polyurethanharz, hergestellt aus einer Diol-Komponente und einer Diisocyanat-Komponente mittels eines herkömmlichen Verfahrens, wobei die Diisocyanat-Komponente umfasst:
mindestens eine Art von unmodifiziertem Diisocyanat, und
mindestens eine Art von Carbodiimid-modifiziertem aromatischem Diisocyanat, welches, an einer oder beiden der Ortho-Positionen der beiden Isocyanat-Gruppen, einen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Substituenten aus ein oder mehreren Kohlenstoffatomen aufweist,
und wobei das Molverhältnis von unmodifiziertem Diisocyanat zu Carbodiimidmodifiziertem aromatischem Diisocyanat 35-0,1 : 1 beträgt.

2. Polyurethanharz nach Anspruch 1, wobei das Carbodiimid-modifizierte aromatische Diisocyanat von einem Diisocyanat abgeleitet ist, das gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 2,4,6-Triisopropylbenzoldiisocyanat, Diethyltoluylendiisocyanat und 3,3'-Ethyl-5,5'-methyl-4,4'diphenylmethandiisocyanat.

3. Polyurethanharz nach Anspruch 1, wobei die Menge an Carbodiimid-Gruppe, die im Carbodiimid-modi-

fizierten aromatischen Diisocyanat enthalten ist, 1×10^{-2} bis $1-10^{-6}$ Mol pro g des Polyurethanharzes beträgt.

4. Polyurethanharz nach Anspruch 1, wobei das Carbodiimid-modifizierte aromatische Diisocyanat 1–20 Carbodiimid-Gruppen aufweist.

5. Polyurethanharz, hergestellt aus einer Diol-Komponente und einer Diisocyanat-Komponente mittels eines herkömmlichen Verfahrens, wobei die Diisocyanat-Komponente umfasst:
mindestens eine Art von unmodifiziertem Diisocyanat, und
mindestens eine Art von Carbodiimid-modifiziertem aliphatischem Diisocyanat, wobei mindestens einer der beiden Kohlenstoffe, die jeweils mit einer Isocyanatgruppe verbunden sind, di- oder tri-substituiert ist, und wobei das Molverhältnis von unmodifiziertem Diisocyanats zu Carbodiimidmodifiziertem aromatischem Diisocyanat 35–0,1 : 1 beträgt.

6. Polyurethanharz nach Anspruch 5, wobei das Carbodiimid-modifizierte aromatische Diisocyanat von einem Diisocyanat abgeleitet ist, das gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

7. Polyurethanharz nach Anspruch 5, wobei die Menge an Carbodiimid-Gruppe, die im Carbodiimid-modifizierten aromatischen Diisocyanat enthalten ist, 1×10^{-2} bis $1-10^{-6}$ Mol pro g des Polyurethanharzes beträgt.

8. Polyurethanharz nach Anspruch 5, wobei das Carbodiimid-modifizierte aromatische Diisocyanat 1–20 Carbodiimid-Gruppen aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen