

(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
24. November 2005 (24.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/111137 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 5/29**,
C08G 18/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/004827

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2005 (04.05.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 024 204.6 13. Mai 2004 (13.05.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRÄMER, Markus**
[DE/DE]; Fritz-Reuter-Weg 8, 49448 Stemshorn (DE).
HENZE, Oliver, Steffen [DE/DE]; Heinrich-Heine-Str.
17 b, 39435 Schneidlingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

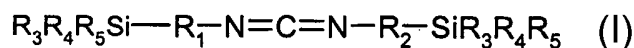
- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PLASTICS CONTAINING CARBODIIMIDE

(54) Bezeichnung: KUNSTSTOFFE ENTHALTEND CARBODIIMID

WO 2005/111137 A1



represents an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic, optionally substituted, optionally branched-chain group; R_2 represents an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic, optionally substituted, optionally branched-chain group; R_3 represents methyl-, ethyl-, $-O-CH_3$, $-O-CH_2-CH_3$, $-O-CH(CH_3)_2$, $-O-C(CH_3)_3$ or $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$, R_4 represents methyl-, ethyl-, $-O-CH_3$, $-O-CH_2-CH_3$, $-O-CH(CH_3)_2$, $-O-C(CH_3)_3$ or $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$; and R_5 represents methyl-, ethyl-, $-O-CH_3$, $-O-CH_2-CH_3$, $-O-CH(CH_3)_2$, $-O-C(CH_3)_3$ or $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$.

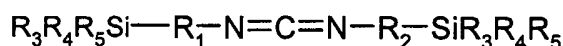
(57) Zusammenfassung: Kunststoffe enthaltend Carbodiimid, dass die Struktureinheit (I) aufweist mit der folgenden Bedeutung für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 : R_1 : aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter gegebenenfalls verzweigt-kettiger Rest, R_2 : aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter gegebenenfalls verzweigt-kettiger Rest, R_3 : Methyl-, Ethyl-, $-O-CH_3$, $-O-CH_2-CH_3$, $-O-CH(CH_3)_2$, $-O-C(CH_3)_3$ oder $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$, R_4 : Methyl-, Ethyl-, $-O-CH_3$, $-O-CH_2-CH_3$, $-O-CH(CH_3)_2$, $-O-C(CH_3)_3$ oder $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$, R_5 : Methyl-, Ethyl-, $-O-CH_3$, $-O-CH_2-CH_3$, $-O-CH(CH_3)_2$, $-O-C(CH_3)_3$ oder $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$.

(57) Abstract: The invention relates to plastics contain-
ing a carbodiimide that comprises the structural unit (I),
in which R_1 , R_2 , R_3 , R_4 and R_5 are defined as follows: R_1

Kunststoffe enthaltend Carbodiimid

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft Kunststoffe, bevorzugt thermoplastische Kunststoffe, besonders bevorzugt Polyurethan, insbesondere thermoplastisches Polyurethan enthaltend Carbodiimid, dass die folgende Struktureinheit aufweist:



10

mit der folgenden Bedeutung für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 :

- R_1 : aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter gegebenenfalls verzweigt-kettiger Rest, bevorzugt Alkylrest mit 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 3 Kohlenwasserstoffatomen,
- 15 R_2 : aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter gegebenenfalls verzweigt-kettiger Rest, bevorzugt Alkylrest mit 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 3 Kohlenwasserstoffatomen,
- 20 R_3 : Methyl-, Ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ oder -O-CH₂-CH₂-O-CH₃, bevorzugt -O-CH₃ oder -O-CH₂-CH₃, besonders bevorzugt -O-CH₃,
- R_4 : Methyl-, Ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ oder
25 -O-CH₂-CH₂-O-CH₃, bevorzugt -O-CH₃ oder -O-CH₂-CH₃, besonders bevorzugt -O-CH₃,
- R_5 : Methyl-, Ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ oder
-O-CH₂-CH₂-O-CH₃, bevorzugt -O-CH₃ oder -O-CH₂-CH₃, besonders bevorzugt -O-CH₃.

30

Unter dem Ausdruck „Silangruppen“ werden in dieser Schrift insbesondere Siliziumorganische Gruppen verstanden.

- Organische Carbodiimide sind bekannt und finden beispielsweise Verwendung als
35 Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen enthaltenden Verbindungen, beispielsweise Polyadditions- und Polykondensationsprodukten wie z.B. Polyurethanen. Carbodiimide können nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Einwirkung von basischen Katalysatoren auf Mono- oder Polyisocyanate unter Kohlendioxidabspaltung. Als Katalysatoren geeignet sind z.B.
- 40 heterocyclische, Phosphor gebunden enthaltende Verbindungen, Metallcarbonyle, Phospholine, Phospholene und Phospholidine sowie deren Oxide und Sulfide.

Derartige Carbodiimide, ihre Herstellung und deren Verwendung als Stabilisatoren gegen die hydrolytische Spaltung von Kunststoffen auf Polyesterbasis werden z.B. beschrieben in DE-A 4 318 979, DE-A 4 442 724 und EP-A 460 481.

- 5 Aus dem Stand der Technik ist weiterhin bekannt, Carbodiimide durch Alkoxysilane zu modifizieren. So beschreiben EP-A 969 029, EP-A 785 222, EP-A 507 407, EP-A 1 162 237 und US 4 118 536 die Herstellung von Carbodiimiden, die Alkoxysilane-Endgruppen aufweisen.
- 10 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, verbesserte Carbodiimide als Stabilisatoren gegen die hydrolytische Spaltung von Kunststoffen, insbesondere TPU auf Polyesterbasis zu entwickeln, die eine optimale Einarbeitbarkeit in die Ausgangskomponenten der Kunststoffe bzw. in die Kunststoffe selbst aufweisen und zudem die dynamischen und statischen Eigenschaften der Kunststoffe, insbesondere von Polyurethanelastomeren, nicht nachteilig beeinflussen. Ein besonderes Ziel bestand darin,
- 15 das Eigenschaftsprofil der zu stabilisierenden Kunststoffe, insbesondere des thermoplastischen Polyurethans auch unter Bedingungen, in denen üblicherweise Hydrolyse auftritt zu erhalten.
- 20 Diese Aufgabe konnte durch die eingangs dargestellten Kunststoffe enthaltend die eingangs dargestellten Carbodiimide gelöst werden.

- Rein statistisch wird bei dem hydrolytischen Abbau eines Polyesters aus einem Molekül durch Spaltung zwei Moleküle. Dies geht einher mit einem entsprechenden Mol-
- 25 massenverlust. Bei Verwendung des Carbodiimids kommt es durch Abfangen des säurehaltigen Polymerrestes zu einer Kombination dieser zwei Moleküle. Das Problem des Molekulargewichtsabbaus wird dadurch allerdings nicht gelöst. Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Carbodiimide liegt sowohl in ihrer hervorragenden Wirksamkeit als Hydrolysestabilisatoren als auch in ihrer Fähigkeit, über die Siloxan-Gruppen
- 30 am Ende des Carbodiimids Vernetzungen und damit höhere Molmassen im Polymer aufzubauen. Dieser besondere Vorteil kommt insbesondere in thermoplastischen Kunststoffen, bevorzugt thermoplastischem Polyurethan besonders vorteilhaft zum Tragen.

- Durch die Verknüpfung von Silangruppen über die Harnstoffgruppe an das Carbodiimid
- 35 wird mit den erfindungsgemäßen Carbodiimiden durch ein einfaches und wirtschaftliches Herstellungsverfahren eine sehr gute Vernetzungskapazität bereitgestellt, die einen deutlichen Molekulargewichtsaufbau im Polymer bewirken kann und damit ein hohes Eigenschaftsprofil des Polymers sicherstellt.

- 40 Zudem weisen die erfindungsgemäßen Carbodiimide die folgenden Vorteile auf:

- Leicht herstellbar

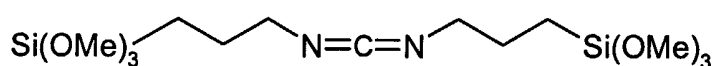
- Ohne Nebenreaktionen in TPU einarbeitbar
- Niedrige Viskositäten bei Verarbeitungstemperatur (60°C)
- pumpfähig bei Raumtemperatur
- Lagerstabil
- 5 ▪ Wirksam als Hydrolyseschutzmittel, insbesondere wenn katalysatorfrei, d.h. mit deutlich reduziertem Gehalt z.B. an Phospholen-oxid
- Geringe Flüchtigkeit
- Kostengünstig
- Reaktion in Masse, d.h. ohne Lösungsmittel

10

Die mit den erfindungsgemäßen Carbodiimiden hergestellten TPUs weisen gegenüber herkömmlichen Carbodiimide folgende Vorteile auf:

- Verbesserte hydrolytische Beständigkeit bei Lagerung in Wasser bei 80°C
- Verbesserung (Erhöhung) der Zugfestigkeit und Reißdehnung bei Lagerung unter Wasser
- 15 ▪ Vernetzung der Siloxangruppen in-situ bei Anwendung unter feuchten Bedingungen, d.h. entfall des zusätzlichen Arbeitsschrittes der Vernetzung
- Verringerung der Quelleigenschaften
- Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit
- 20 ▪ Erhöhung der HDT
- Erhöhung des E-Modulus
- Erhöhung der Vicat-Temperatur

25 Erfindungsgemäß bevorzugt sind Kunststoffe, bevorzugt thermoplastische Kunststoffe, besonders bevorzugt Polyurethan, insbesondere thermoplastisches Polyurethan enthaltend Carbodiimid der folgenden Struktur:



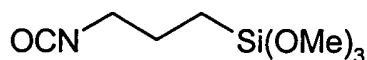
30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Carbodiimide kann durch allgemein bekannte Umsetzung der Isocyanatgruppen miteinander unter Abspaltung von Kohlendioxid in Gegenwart von üblichen Katalysatoren, die für diese Umsetzung bekannt sind und eingangs beschrieben wurden, erfolgen.

35 Beispielsweise kann man die erfindungsgemäßen Carbodiimide derart erhalten, dass man ein allgemein bekanntes Isocyanat, das mindestens ein Silangruppe aufweist, in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung zum Carbodiimid umsetzt.

40 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Carbodiimide durch Umsetzung der Isocyanatgruppen kann bei erhöhten Temperaturen, z.B. bei Temperaturen von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 150 bis 185°C, zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren

unter Kohlendioxidabspaltung kondensiert werden. Hierfür geeignete Verfahren werden beispielsweise beschrieben in der GB-A-1 083 410, der DE-B 1 130 594 (GB-A-851 936) und der DE-A-11 56 401 (US-A-3 502 722). Als Katalysatoren vorzuzüglich bewährt haben sich z.B. Phosphorverbindungen, die vorzugsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Phospholene, Phospholenoxide, Phospholidine und Phospholinoxide. Wenn die Reaktionsmischung den gewünschten Gehalt an NCO-Gruppen besitzt, wird die Polycarbodiimidbildung üblicherweise beendet. Hierzu können die Katalysatoren unter vermindertem Druck abdestilliert oder durch Zusatz eines Desaktivators, wie z.B. Phosphortrichlorid, deaktiviert werden. Die Polycarbodiimidherstellung kann ferner in Abwesenheit oder Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Als Isocyanat wird bevorzugt die folgende Verbindung eingesetzt, die bei Osi Specialties erhältlich ist:



- Mit diesem Isocyanat wird das eingangs dargestellte, bevorzugt Carbodiimid erhalten.
- Die erfindungsgemäßen Monocarbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide eignen sich hervorragend als Akzeptor für Carboxylverbindungen und finden daher vorzugsweise Verwendung als Stabilisatoren gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen enthaltenden Verbindungen, beispielsweise Estergruppen enthaltende Polymere, z.B. Polykondensationsprodukte wie beispielsweise thermoplastische Polyester wie Polyethylen- und -butylenterephthalat, Polyetherester, Polyamide, Polyesteramide, Polycaprolactone sowie ungesättigte Polyesterharze und Polyesterester wie z.B. Blockcopolymere aus Polyethylen- oder butylenterephthalat und Polycaprolacton. und Polyadditionsprodukte, z.B. Polyurethane, Polyharnstoffe und Polyurethan-Polyharnstoff-Elastomere, die Estergruppen enthalten. Diese Estergruppen enthaltenden Verbindungen sind allgemein bekannt. Ihre Ausgangssubstanzen, Herstellverfahren, Strukturen und Eigenschaften sind in der Standardliteratur vielfältig beschrieben. Aufgrund der guten Löslichkeit in den Aufbaukomponenten zur Herstellung von Polyurethanen und der guten Verträglichkeit mit den gebildeten Polyurethanen eignen sich die erfindungsgemäßen (Poly)carbodiimide insbesondere als Stabilisatoren gegen den hydrolytischen Abbau von Polyurethanen, vorzugsweise kompakten oder zelligen Polyurethan-Elastomeren und insbesondere thermoplastischen Polyurethanen sowie zelligen oder kompakten Elastomeren.
- Die Konzentration der erfindungsgemäßen Carbodiimide in den zu stabilisierenden Estergruppen enthaltenden Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte beträgt im allgemeinen 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das

Gesamtgewicht der Mischung. In Einzelfällen kann, je nach der Beanspruchung des Kunststoffs durch Hydrolyse, die Konzentration auch höher sein.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Carbodiimide können nach verschiedenen Methoden in die zu stabilisierenden Estergruppen enthaltenden Produkte eingebracht werden. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Carbodiimide mit einer der Aufbaukomponenten zur Herstellung der Polyadditionsprodukte, z.B. den Polyisocyanaten oder/und Polyhydroxylverbindungen zur Herstellung von Polyurethanen, gemischt werden oder die Carbodiimide können der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyurethane zudosiert werden. Nach einer anderen Verfahrensweise können die erfindungsgemäßen Carbodiimide der Schmelze der ausreagierten Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte einverleibt werden. Es ist jedoch auch möglich, Granulate der Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte mit den erfindungsgemäßen Carbodiimiden zu beschichten oder mit den pulverisierten, pelletierten oder granulierten erfindungsgemäßen Carbodiimiden zu mischen und bei einer nachfolgenden Herstellung von Formkörpern durch Schmelzextrusion in die Kunststoffmassen einzubringen. Zur Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren und TPU auf Polyesterbasis werden nach einer bevorzugten Ausführungsform zunächst die carboxylgruppenhaltigen Polyester-polyole zur Reduzierung der Säuregehalte mit den erfindungsgemäßen Carbodiimiden behandelt und danach diese, gegebenenfalls unter Zugabe von weiteren Mengen an Carbodiimiden, mit Polyisocyanaten, gegebenenfalls in Gegenwart zusätzlicher Hilfsmittel und Additive, zur Reaktion gebracht. Weiter können die erfindungsgemäßen Carbodiimide über die Isocyanat-Komponente in das Polyurethan eingebracht werden. Besonders zum Tragen kommen die erfindungsgemäßen Carbodiimide jedoch dann, wenn sie während der üblichen Konfektionierung in das estergruppenhaltige Polymer eingebracht werden.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Carbodiimide bei der Herstellung von Polyurethanen, z.B. zelligen, beispielsweise mikrozelligen Polyurethanen, bevorzugt Polyurethanelastomeren, insbesondere thermoplastischen Polyurethanen eingesetzt. Die Herstellung dieser Polyurethane, insbesondere Polyurethanelastomere kann durch bekannte Umsetzung von üblichen Ausgangskomponenten, d.h. Isocyanaten, gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, gegebenenfalls Treibmitteln, bevorzugt Wasser und gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfs- und/oder Zusatzstoffen in Gegenwart der erfindungsgemäßen Carbodiimide erfolgen. Dabei gibt man bevorzugt die erfindungsgemäßen Carbodiimide zu der Komponente, die das Treibmittel, bevorzugt Wasser enthält.

Bevorzugt sind somit Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, bevorzugt thermoplastischen Polyurethanen bevorzugt durch Umsetzung von Isocyanaten, gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, gegebenenfalls Treibmitteln und gegebenenfalls

Katalysatoren, Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, wobei man die Umsetzung in Gegenwart der erfindungsgemäßen Carbodiimiden durchführt.

- 5 Neben der Wirksamkeit als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen enthaltenden Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten oder zur Entsäuerung von Polyesterolen, welche zur Herstellung von polyesterhaltigen Kunststoffen, insbesondere Polyurethankautschuken, verwendet werden können, eignen sich die Carbodiimide z.B. auch zum Abbruch von Veresterungsreaktionen bei der Herstellung von Polyestern, wenn der gewünschte Polykondensationsgrad erreicht ist.
- 10 Verwendung könne die erfindungsgemäßen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomere für Extrusions-, Spritzguß-, Kalenderartikel sowie für Powder-slush-Verfahren finden.
- 15 Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Carbodiimide in thermoplastischen Polyurethanen eingesetzt. Die vorliegende Erfindung bezieht sich deshalb auch auf Verfahren zur Herstellung von mit Silizium-organischen Gruppen, in dieser Schrift auch als Silan-modifiziertem, d.h. Silizium-organische Gruppen aufweisendem thermoplastischen Polyurethan und derart erhältliche vernetzbare TPU, insbesondere Kabelum-
- 20 mantellungen, Fasern oder Schläuche, insbesondere Druckluftschläuche, sowie die entsprechenden, über die Silangruppen vernetzten Produkte. Außerdem betrifft die Erfindung Kabelummantellungen, Fasern bzw. Schläuche, insbesondere Druckluftschläuche, auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan, das über Silangruppen, insbesondere Siloxangruppen vernetzt ist, insbesondere Kabelummantellungen, Fa-
- 25 sern oder Schläuche, bei denen das vernetzte thermoplastische Polyurethan eine Shore-A Härte zwischen 85 und 98 und eine Vicat-Temperatur nach DIN EN ISO 306 (10N / 120 K/h) von größer 130°C, besonders bevorzugt größer 140°C, insbesondere größer 145°C aufweist.
- 30 Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten TPUs, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu Spritzguss- und Extrusionsartikeln, z.B. den gewünschten Folien, Formteilen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Schläuchen, Kabelsteckern, Faltenbälgen, Schleppkabeln, Kabelummantellungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselementen erfolgt nach üblichen Verfahren, wie z.B.
- 35 Spritzguss oder Extrusion. Derartige Spritzguss und Extrusionsartikel können auch aus Compounds, enthaltend das erfindungsgemäße TPU und mindestens einen weiteren thermoplastischen Kunststoff, besonders ein Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyether, Polystyrol, PVC, ABS, ASA, SAN, Polyacrylnitril, EVA, PBT, PET, Polyoxymethylen, bestehen. Insbesondere lässt sich das erfindungsgemäß hergestellte TPU
- 40 zur Herstellung der eingangs dargestellten Artikel verwenden.

- Bevorzugt wird man das Silan-modifizierte thermoplastische Polyurethan nach allgemein bekannten Verfahren zu Fasern verspinnen oder zu Schläuchen, insbesondere Druckluftschläuchen extrudieren und anschließend das thermoplastische Polyurethan über die Silangruppen mittels Feuchtigkeit vernetzen, wobei gegebenenfalls ein Katalysator, der die Vernetzung beschleunigt, eingesetzt wird. Die Vernetzungsreaktionen über und durch die Silangruppen sind dem Fachmann geläufig und allgemein bekannt. Diese Vernetzung erfolgt üblicherweise durch Feuchtigkeit und kann durch Wärme oder für diesen Zweck bekannte Katalysatoren, z.B. Lewis Säuren, Lewis Basen, Brönsted Säuren, Brönsted Basen beschleunigt werden. Bevorzugt setzt man als Katalysator für die Vernetzung bevorzugt mittels Feuchtigkeit Essigsäure, organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche ein, besonders bevorzugt Zinndilaurat und/oder Essigsäure ein.

15

Beispiel 1:

Herstellung erfindungsgemäßer Stabilisator:

- 1000 Gew.-Teile (4,9 mol) Silquest® A-Link™ 35 Silane mit einem NCO-Gehalt von 20,5 Gew.-% wurden in Gegenwart von 2,0 Gew.-Teilen 1-Methyl-2-phospholen-1-oxid lösungsmittelfrei auf 150°C erhitzt und bei dieser Temperatur unter mäßiger Kohlendioxydentwicklung kondensiert. Nach Erreichen eines NCO-Gehalts der Reaktionsmischung von 5 Gew.-%, hierzu war eine Reaktionszeit von ungefähr 24 Stunden erforderlich, wurde der zugesetzte Katalysator und Reste von nicht umgesetztem Silquest® A-Link™ 35 Silane bei einer Temperatur von 190°C und unter einem Druck von 0,2 mbar abdestilliert.

- Die Struktur entstandenen Carbodiimides mit Siloxan-Enggruppen wurde durch ¹H-NMR- und IR-Spektrum nachgewiesen.

30

Beispiel 2: Herstellung von TPU Proben

Polyol 1)

- 35 Polyesterpolyol (Lupraphen® VP 9066, BASF Aktiengesellschaft; Butandiol/Hexandiol-Adipat, Molekulargewicht 2000, OH-Zahl = 56.1)

Polyol 2)

- 40 Polyesterpolyol (Lupraphen® 8110, BASF Aktiengesellschaft; Butandiol/Ethylenglykol-Adipat, Molekulargewicht 2000, OH-Zahl = 56.1)

Die in der Tabelle 1 angegebenen Polyole wurden bei 80°C mit Butandiol-1,4 vermischt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe der verschiedenen Hydrolyseschutzstabilisatoren wie in Tabelle 1 aufgeführt.

5 Tabelle 1

Versuch	1	2	3	4
Polyol 1	1000 g	1000 g	1000 g	1000 g
Butandiol	110 g	110 g	110 g	110 g
Elastostab H01®	8 g	-	-	-
Stabaxol 1®	-	8 g	-	-
Stabilisator 1	-	-	8 g	-

Versuch	5	6	7	8
Polyol 2	1000 g	1000 g	1000 g	1000 g
Butandiol	110 g	110 g	110 g	110 g
Elastostab H01®	8 g	-	-	-
Stabaxol 1®	-	8 g	-	-
Stabilisator 1	-	-	8 g	-

10

Elastostab® H01: polymeres Carbodiimid (Hydrolyseschutzmittel) der Elastogran GmbH

Stabaxol® 1: monomeres Carbodiimid (Hydrolyseschutzmittel) der Rheinchemie GmbH

Stabilisator 1: Stabilisator hergestellt in Beispiel 1

15

Die Glykol-Mischung wurde unter Rühren auf 80°C temperiert.

Danach wurden 425 g 4,4'-MDI (Methyldiphenyldiisocyanat) zugegeben und solange gerührt, bis die Reaktionsmischung homogen war. Anschließend wurde die Mischung in eine flache Teflonschale gegossen und bei 125°C auf einer Heizplatte 10 min getempert. Die entstandene TPU-Schwarte wurde in einem Heisschrank 24 h bei 100°C getempert. Nach dem Granulieren der Gießplatten wurden diese auf einer Spritzgussmaschine zu 2 mm Spritzplatten verarbeitet. Die mechanischen Werte wurden bestimmt und sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

25

Tabelle 2

Stabilisierung	Shore-Härte [A]	Zugfestig-keit [mPas]	Reiß-dehnung [%]	Weiterreiß-widerstand [N/mm]	Abrieb [mm ³]	Dichte [g/cm ³]
Versuch 1	82	49	580	65	35	1,183
Versuch 2	82	52	600	68	34	1,183
Versuch 3	83	50	590	73	38	1,180
Versuch 4	84	44	630	75	33	1,185

Stabilisierung	Shore-Härte [A]	Zugfestig-keit [mPas]	Reiß-dehnung [%]	Weiterreiß-widerstand [N/mm]	Abrieb [mm ³]	Dichte [kg/m ³]
Versuch 5	84	47	700	67	36	1,218
Versuch 6	85	50	700	73	41	1,218
Versuch 7	81	48	650	69	39	1,222
Versuch 8	85	47	620	70	38	1,225

5

Tabelle 3

Kennwerte	Einheit	DIN	ISO
Härte	Shore A	53505	868
Dichte	kg/m ³	53479	1183
Zugfestigkeit	MPa	53504	37
Reißdehnung	%	53504	37
Weiterreißwiderstand	N/mm	53515	34
Abrieb	mm ³	53516	4649

10

Bestimmung Hydrolysebeständigkeit

Es wurden aus den Spritzplatten S2 Prüfkörper gestanzt, diese in Gläser (250 und 500 ml) mit destilliertem Wasser gegeben und in einen Temperierschrank definierter Temperatur (80°C) gestellt. In bestimmten Abständen (z.B. wöchentlich) wurden drei Prüfkörper entnommen. Danach wurden die Proben min. 30 Minuten im Normklima 23/50 gelagert und Zugfestigkeit sowie Reißdehnung bestimmt.

15

Tabelle 4:

Messung Zugfestigkeit [MPa] in Abhängigkeit der Zeit [Tage]

Dauer [d]	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
0	49	52	50	44
7	44	44	43	25
14	45	46	43	7
21	44	44	44	zerstört
28	43	43	44	
35	42	40	43	
42	42	38	43	
49	42	40	43	
56	42	33	41	
63	40	17	41	
70	41	4,75	40	
77	36	2	39	
84	24	zerstört	38	
91	6		35	
98	zerstört		29	
105			11	
112			zerstört	

5

Tabelle 5:

Messung Reißdehnung [%] in Abhängigkeit der Zeit [Tage]

10

Dauer [d]	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
0	580	600	590	630
7	520	560	530	770
14	550	570	570	530
21	540	580	580	zerstört
28	550	600	570	
35	540	580	590	
42	620	650	590	
49	590	650	620	
56	620	730	620	
63	590	780	630	
70	610	275	630	

Dauer [d]	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
77	610	40	640	
84	750	Zerstört	650	
91	450		680	
98	Zerstört		790	
105			230	
112			Zerstört	

Tabelle 6:

Messung Zugfestigkeit [MPa] in Abhängigkeit der Zeit [Tage]

5

Dauer [d]	Versuch 5	Versuch 6	Versuch 7	Versuch 8
0	47	50	48	47
7	42	41	44	27
14	-	-	-	6
21	39	36	42	zerstört
28	35	32	39	
35	27	16	34	
42	7	4	28	
49	zerstört	zerstört	19	
56			4	
63			zerstört	

Tabelle 7:

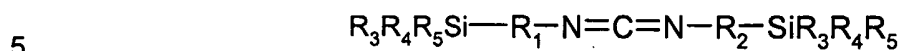
Messung Reißdehnung [%] in Abhängigkeit der Zeit [Tage]

10

Dauer [d]	Versuch 5	Versuch 6	Versuch 7	Versuch 8
0	700	700	650	620
7	640	660	590	770
14	-	-	-	420
21	690	700	690	zerstört
28	680	780	740	
35	840	900	770	
42	580	280	830	
49	zerstört	zerstört	980	
56			150	
63			zerstört	

Patentansprüche

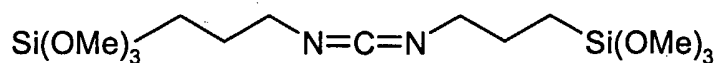
1. Kunststoffe enthaltend Carbodiimid, dass die folgende Struktureinheit aufweist:



mit der folgenden Bedeutung für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 :

- 10 R_1 : aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter gegebenenfalls verzweigt-kettiger Rest,
 R_2 : aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter gegebenenfalls verzweigt-kettiger Rest,
 R_3 : Methyl-, Ethyl-, $-O-CH_3$, $-O-CH_2-CH_3$, $-O-CH(CH_3)_2$, $-O-C(CH_3)_3$ oder $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$,
 15 R_4 : Methyl-, Ethyl-, $-O-CH_3$, $-O-CH_2-CH_3$, $-O-CH(CH_3)_2$, $-O-C(CH_3)_3$ oder $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$,
 R_5 : Methyl-, Ethyl-, $-O-CH_3$, $-O-CH_2-CH_3$, $-O-CH(CH_3)_2$, $-O-C(CH_3)_3$ oder $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$.

- 20 2. Kunststoffe enthaltend Carbodiimid der folgenden Struktur



- 25 3. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Carbodiimiden gemäß Anspruch 1 oder 2 erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/004827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/29 C08G18/02

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)
IPC 7 C08K C08G

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 118 536 A (BEARDSLEY ET AL) 3 October 1978 (1978-10-03) cited in the application Formulas I-IV the whole document	1-3
A	EP 1 162 237 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 12 December 2001 (2001-12-12) cited in the application claims; examples	1-3
A	EP 0 507 407 A (STAHL HOLLAND B.V) 7 October 1992 (1992-10-07) cited in the application examples 23-27	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 2005

Date of mailing of the international search report

22/09/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/004827

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4118536	A	03-10-1978	BR 7706734 A	04-07-1978
			CA 1099844 A1	21-04-1981
			DE 2745228 A1	13-04-1978
			FR 2367089 A1	05-05-1978
			GB 1592721 A	08-07-1981
			IT 1091304 B	06-07-1985
			JP 1201974 C	25-04-1984
			JP 53047499 A	27-04-1978
			JP 58029972 B	25-06-1983
			ZA 7706017 A	30-05-1978
EP 1162237	A	12-12-2001	AU 4801201 A	06-12-2001
			CN 1327015 A	19-12-2001
			JP 2002053759 A	19-02-2002
EP 0507407	A	07-10-1992	AT 139245 T	15-06-1996
			BR 9201209 A	01-12-1992
			CA 2065082 A1	04-10-1992
			DE 69211403 D1	18-07-1996
			DE 69211403 T2	20-02-1997
			DK 507407 T3	30-12-1996
			ES 2092622 T3	01-12-1996
			GR 3021029 T3	31-12-1996
			HK 1002496 A1	28-08-1998
			HU 65861 A2	28-07-1994
			JP 5117221 A	14-05-1993
			KR 169142 B1	20-03-1999
			NL 9100578 A	02-11-1992
			SG 48023 A1	17-04-1998
			RU 2139852 C1	20-10-1999
			US 5258481 A	02-11-1993
			ZA 9202476 A	30-12-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004827

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/29 C08G18/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08G

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, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 118 536 A (BEARDSLEY ET AL) 3. Oktober 1978 (1978-10-03) in der Anmeldung erwähnt Formulas I-IV das ganze Dokument	1-3
A	EP 1 162 237 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 12. Dezember 2001 (2001-12-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-3
A	EP 0 507 407 A (STAHL HOLLAND B.V.) 7. Oktober 1992 (1992-10-07) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 23-27	1-3

☐ 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 älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/09/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004827

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4118536	A	03-10-1978	BR	7706734 A	04-07-1978
			CA	1099844 A1	21-04-1981
			DE	2745228 A1	13-04-1978
			FR	2367089 A1	05-05-1978
			GB	1592721 A	08-07-1981
			IT	1091304 B	06-07-1985
			JP	1201974 C	25-04-1984
			JP	53047499 A	27-04-1978
			JP	58029972 B	25-06-1983
			ZA	7706017 A	30-05-1978

EP 1162237	A	12-12-2001	AU	4801201 A	06-12-2001
			CN	1327015 A	19-12-2001
			JP	2002053759 A	19-02-2002

EP 0507407	A	07-10-1992	AT	139245 T	15-06-1996
			BR	9201209 A	01-12-1992
			CA	2065082 A1	04-10-1992
			DE	69211403 D1	18-07-1996
			DE	69211403 T2	20-02-1997
			DK	507407 T3	30-12-1996
			ES	2092622 T3	01-12-1996
			GR	3021029 T3	31-12-1996
			HK	1002496 A1	28-08-1998
			HU	65861 A2	28-07-1994
			JP	5117221 A	14-05-1993
			KR	169142 B1	20-03-1999
			NL	9100578 A	02-11-1992
			SG	48023 A1	17-04-1998
			RU	2139852 C1	20-10-1999
			US	5258481 A	02-11-1993
			ZA	9202476 A	30-12-1992
