

(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
23. Dezember 2004 (23.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/111119 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 5/134**,
5/00, C07C 263/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/006159

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juni 2004 (08.06.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 27 009.4 12. Juni 2003 (12.06.2003) 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): **THIELE, Kai**
[DE/DE]; Elsterstrasse 6, 01987 Schwarzheide (DE).
MALZ, Hauke [DE/DE]; Gagelstrasse 36, 49356
Diepholz (DE). **FLUG, Thomas** [DE/DE]; Pastorenkamp
2, 49419 Wagenfeld (DE). **RYBICKI, Sylvia** [DE/DE];
Karl-Nolte-Strasse 6, 49179 Ostercappeln (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, 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, 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, IT, 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: MIXTURES CONTAINING ISOCYANATE AND STABILISERS OF THE HINDERED PHENOL TYPE WITH A
HIGH MOLECULAR WEIGHT

(54) Bezeichnung: MISCHUNGEN ENTHALTEND ISOCYANAT UND STABILISATOR VOM GEHINDERTEN PHENOLTYP
HÖHEREN MOLEKULARGEWICHTS

(57) Abstract: The invention relates to a mixture (1) containing (a) isocyanate and (b) stabilisers with a molecular weight of between
600 g/mol and 10,000 g/mol, said stabilisers comprising at least two phenolic groups.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf Mischung (1) enthaltend (a) Isocyanat und (b) Stabilisatoren mit einem
Molekulargewicht zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen.



WO 2004/111119 A1

MISCHUNGEN ENTHALTEND ISOCYANAT UND STABILISATOR VOM GEHINDERTEN PHENOLTYP HÖHEREN MOLEKULARGEWICHTS

Beschreibung

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf Mischung (1) enthaltend (a) Isocyanat und (b) bevorzugt amorphe oder flüssige Stabilisatoren mit einem Molekulargewicht zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol, bevorzugt zwischen 700 g/mol und 3000 g/mol enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, bei denen diese Mischungen als
- 10 Isocyanatkomponente eingesetzt wird.

- Aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten gehören Polyurethane zu den mengenmäßig wichtigsten Kunststoffen. Typische Polyurethananwendungen sind Weichschaumanwendungen wie Matratzen, Teppichhinterschäumungen, Halbhartschäume,
- 15 Hartschäume zur Dämmung, zellige Elastomere, kompakte Elastomere, thermoplastische Polyurethane, Faser- und Lackanwendungen.

- Ein Rohstoff zur Herstellung des Polyurethans ist das Isocyanat. Beispiele für Isocyanate sind MDI, TDI und HDI. Je nach Zahl der Kerne kann man auch noch
- 20 zusätzlich zwischen z.B. Monomer-MDI mit 2 Isocyanatgruppen, z.B. 4,4'-MDI, und Polymer-MDI unterscheiden. Zusätzlich kann man aus Monomerisocyanaten durch Urethdionbildung oder Isocyanurat-, bzw. Biurethbildung mehrkernige- bzw. höherfunktionelle Isocyanate herstellen.

- 25 Organische Isocyanate neigen schon bei der Lagerung zu Verfärbungen. Insbesondere bei höheren Temperaturen, z.B. in einem Vorlagebehälter einer Verarbeitungsmaschine, kann diese Verfärbung zu einer nicht unerheblichen Minderung der Produktqualität führen. Aus diesem Grund ist es Stand der Technik, Isocyanate zu stabilisieren.

- 30 Bekannte Stabilisatoren zur Stabilisierung von Isocyanaten sind sterisch gehinderte Phenole, Aromatische Amine, Thioverbindungen, Phenothiazine, Phosphite, bzw. Gemische dieser Produkte. Am häufigsten wird 2,6-di-tert.butyl-4-methylphenol (BHT) zur Stabilisierung verwendet.

- 35 Isocyanate sind allerdings nur Vorprodukte für das eigentliche Produkt Polyurethan, das wie oben beschrieben in viele verschiedene Anwendungen gehen kann. Mitunter kann eine falsche Auswahl des Stabilisators die Eigenschaften des Endproduktes negativ beeinflussen. So neigen aromatische Amine zu starken Verfärbungen, wenn
- 40 sie mit Sonnenlicht bestrahlt werden. Eine Polyurethanfolie hergestellt aus einem mit

einem aromatischen Amin stabilisierten Isocyanat ist deshalb nur bedingt für den Einsatz in direktem Sonnenlicht geeignet. BHT wiederum ist ein Stabilisator mit einer hohen Flüchtigkeit. Mitunter kann es daher schon bei der Verarbeitung des Isocyanates zu dem fertigen Polyurethan zu einer Verflüchtigung kommen. Dies kann zu Umwelt- sowie arbeitsplatzhygienischen Problemen führen. Zudem kann das BHT später aus dem fertigen Produkt herausmigrieren und verdampfen. Dies kann z.B. in der Automobilindustrie zum Überschreiten der vorgeschriebenen Werte für flüchtige Ausdunstungen des Polyurethans führen.

10 In der WO 99/48863 wird daher die Verwendung von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure-estern zur Stabilisierung von Isocyanaten vorgeschlagen.

Allerdings sind nicht alle 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäureester zur Stabilisierung von Isocyanaten gleichermaßen geeignet. So sind viele 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäureestern hochkristallin mit einem hohen Schmelzpunkt. Beispiele hierfür sind die unter den Marken Irganox[®] 1330, Irganox[®] 1010 und Irganox[®] 1098 vermarkteten Produkte der Firma Ciba Specialty Chemicals. Diese Produkte lassen sich unter den für die Verarbeitung von Isocyanaten üblichen Temperaturen nicht in das Isocyanat einarbeiten. Andere 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäureestern wiederum haben zwar eine höhere Molmasse als das BHT, die Molmasse reicht aber immer noch nicht aus, um den strengen Fogging- und Flüchtigkeitwerten mancher Anwendungen gerecht zu werden. Beispiele hierfür sind der 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäuremethylester und Irganox[®] 1135.

25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, Mischungen (1) enthaltend Isocyanat und Stabilisator bzw. einen Stabilisator für Isocyanate zu entwickeln, der Isocyanate gegen Verfärbung bei Lagerung und Erwärmung schützt, leicht einarbeitbar und möglichst nicht flüchtig ist und zudem das Polyurethanendprodukt nicht in seinen Eigenschaften und damit seiner Verwendung einschränkt.

30

Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Mischungen gelöst werden.

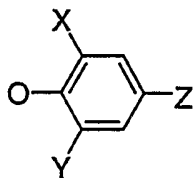
Bevorzugt sind Mischungen (1) enthaltend (a) Isocyanat und (b) bevorzugt amorphe oder flüssige Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 40xF g/mol bis 1000xF g/mol, bevorzugt 75xF g/mol bis 500xF g/mol, insbesondere 90xF g/mol bis 150xF g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind. Zur Berechnung des Molekulargewichtsbereiches wird somit die Anzahl der phenolischen Gruppen mit dem entsprechenden Faktor multipliziert, beispielsweise mit 40 und 1000. Bei einer Anzahl

40

von zwei phenolischen Gruppen ($F=2$) erhält man somit einen Molekulargewichtsbereich von 80 bis 2000 g/mol. Der erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungsrest (II) weist somit bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol auf, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) darstellt. Dieses Molekulargewicht bezieht sich auf (II). Bevorzugt sind Stabilisatoren, bei denen $F=2$ ist, d.h. die zwei phenolische Gruppen aufweisen.

Die Stabilisatoren enthalten somit bevorzugt zwei Struktureinheiten. Zum einen mindestens zwei phenolische Gruppen als Wirkstoffgruppen (I), die über einen kompatibelisierend und amorphisierend wirkendes Polyol, beispielsweise Polyether, Polyester, Polycarbonatdiol, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether miteinander verbunden sind. Der Polyether, Polyester, Polycarbonatdiol, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether stellt den Verbindungsrest (II) dar. Die Verbindung der phenolischen Gruppen (I) mit dem Verbindungsrest (II) kann beispielsweise über Estergruppen, Amidgruppen und/oder Thioestergruppen, bevorzugt Estergruppen hergestellt werden. Beispielsweise kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren demnach durch allgemein bekannte Veresterung und/oder Amidierung von Wirkstoffen, die mindestens eine phenolische Gruppe sowie mindestens eine Carboxylgruppe aufweisen, mit Polyethern, Polycarbonatdiolen, Polyestern, Polythioethern und/oder Polyetherpolythioethern, die mindestens zwei freie, gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen, erfolgen. Überraschenderweise hat sich dabei gezeigt, dass die Farbe der Stabilisatoren dann besonders gut ist, wenn bei der Synthese ein Reduktionsmittel zugegen ist, bevorzugt eine Phosphorverbindung, insbesondere eine Phosphorverbindung des dreiwertigen Phosphors. Beispiele für geeignete Phosphorverbindungen sind zu finden in Beispielen für Phosphorverbindungen sind zu finden in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.109-112.

Beispielsweise können als Wirkstoffgruppen (I) folgende Gruppen



vorliegen:

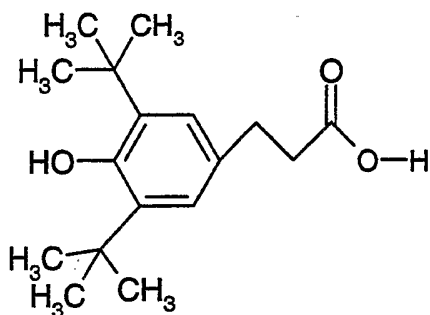
wobei

X, Y: unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

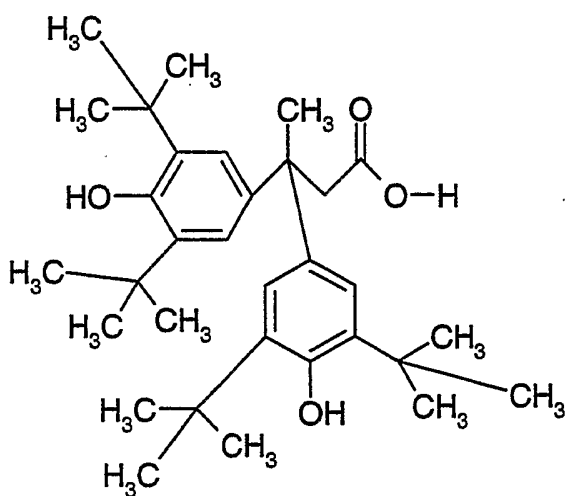
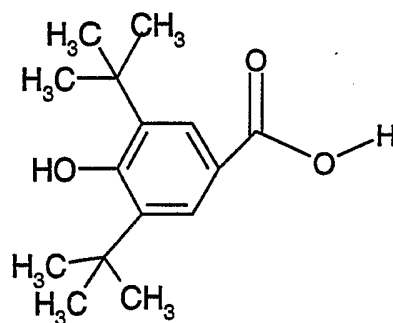
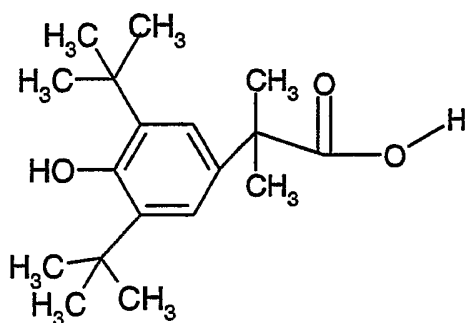
Z: mindestens eine über einen Alkylrest mit dem Phenolrest verbundene Carboxylgruppe.

5

Bevorzugt werden als Ausgangsgruppen folgende Verbindungen eingesetzt:

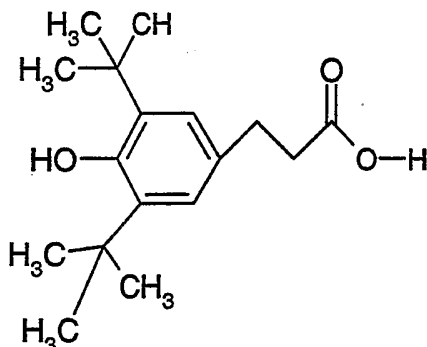


10



15

Besonders bevorzugt als (I) ist folgende Verbindung:

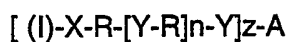


- 5 Der Rest (I) kann zur Verbindung mit dem Verbindungsrest (II) als Anhydrid, Säurechlorid, Ester oder freie Säure eingesetzt werden. Entsprechend variiert der Rest „R“ bzw. „Z“ in den obigen Formeln. Diese phenolischen Gruppen (I) werden erfindungsgemäß durch einen Verbindungsrest (II) über die Carboxylgruppe von (I) miteinander verbunden.
- 10 Durch das bevorzugte Molekulargewicht von (II) wird das Massenverhältnis von kompatibilisierendem Rest (II) zur Wirkstoffgruppe (I) optimiert. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts (II) ist gegebenenfalls der Stickstoff oder der Sauerstoff, über den (II) in der Amid- oder Esterstruktur an (I) gebunden ist, mitzuzählen.
- 15 Bevorzugt sind somit Stabilisatoren (b), in dieser Schrift auch als Antioxidantien bezeichnet, in denen die phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) durch einen Verbindungsrest (II) verbunden sind. Dabei sind Verbindungsreste (II) bevorzugt, bei denen die Molmasse nicht einheitlich ist, d.h. bei denen das zahlenmittlere Molekulargewicht kleiner als das gewichtsmittlere Molekulargewicht ist ($M_n < M_w$) ist. Durch
- 20 diese Molekulargewichtsverteilung wird eine unerwünschte Kristallisation der Stabilisatoren unterdrückt.
- 25 Als Verbindungsrest (II) können beispielsweise allgemein übliche Polyole, beispielsweise Polyester, Polycarbonatdiole, Polyether, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether, bevorzugt Polyether eingesetzt werden, die mindestens zwei gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und/oder Aminogruppen, beispielsweise primäre Aminogruppen, die mit
- 30 Carboxylgruppen von (I) umgesetzt werden können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren. Der Verbindungsrest (II) kann linear oder verzweigt aufgebaut sein.

Beispielsweise können die Stabilisatoren (b) folgende allgemeine Struktur aufweisen:



5 oder, wenn der Stabilisator eine Funktionalität > 2 hat,



wobei

10

(I) die eingangs dargestellte Wirkstoffgruppe darstellt, die über ihre Carboxylgruppe gebunden ist,

X: -O-, -S- oder -NH-, bevorzugt -O-

15

Y: -O- oder -S-, bevorzugt -O-

R: C₂- bis C₁₂-Alkyl, wobei der Alkylrest geradkettig oder verzweigt sein kann

20

n: eine ganze Zahl darstellt, mit der das erfindungsgemäße Molekulargewicht erreicht wird

A: Kohlenwasserstoffgerüst mit 3-20 Kohlenstoffatomen

25

z: 3, 4, 5, 6, 7 oder 8

und wobei X, Y und R, soweit sie mehrfach in (II) vorkommen, jeweils unabhängig voneinander unterschiedliche Bedeutungen haben können. Z.B. kann X innerhalb eines Verbindungsrestes (II) sowohl Schwefel als auch Sauerstoff bedeuten. Die

30 Definition von n gilt für alle in dieser Schrift vorkommenden Formeln.

Bevorzugt kommen als Verbindungsrest (II) folgende Reste in Betracht:

35

Polytetrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 200 g/mol und 300 g/mol,

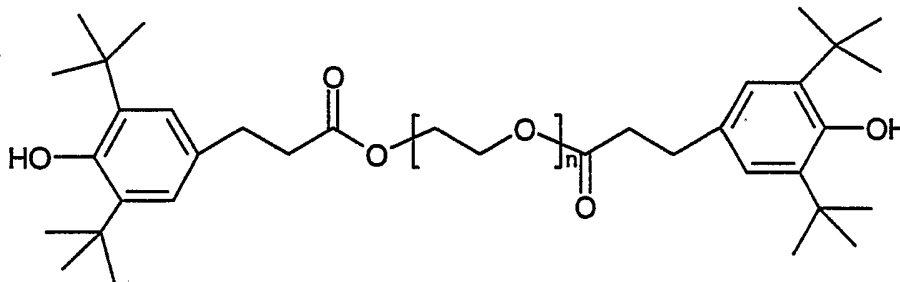
Polyethylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 150 g/mol und 300 g/mol.

40

Darüber hinaus kann es vorteilhaft sein, verschiedene Reste (II) zu vermischen und die Mischung mit (I) umzusetzen, um die Viskosität, Kompatibilität, Löslichkeit und das Ausblühverhalten des resultierenden Stabilisators ideal einzustellen.

- 5 Besonders bevorzugt sind Mischungen (1) enthaltend den folgenden phenolischen Stabilisator (b):

(X)



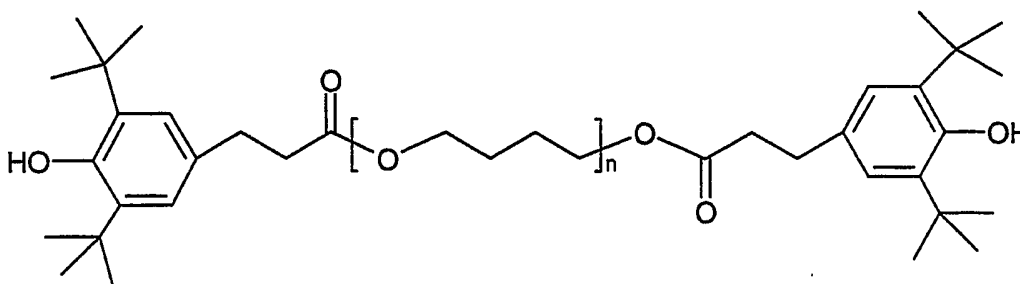
10

wobei n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 1 und 31 bedeutet, bevorzugt 2, 3, 4, 5, oder 6, besondere bevorzugt 3 oder 4. Insbesondere wird die n derart gewählt, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Stabilisators zwischen 700 g/mol und 800 g/mol liegt. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass in dem Kollektiv, d.h. der

15 Stabilisatormischung enthaltend die einzelnen Stabilisatormoleküle, das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung größer ist als das zahlenmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung.

- 20 Besonders bevorzugt sind des weiteren Mischungen (1) enthaltend den folgenden phenolischen Stabilisator (b):

(XX)



25

wobei n eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 31 bedeutet, bevorzugt 2, 3, 4, 5, oder 6, besondere bevorzugt 3 oder 4. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Stabilisators zwischen 700 g/mol und

900 g/mol liegt. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass in dem Kollektiv, d.h. der Stabilisatormischung enthaltend die einzelnen Stabilisatormoleküle, das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung größer ist als das zahlenmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung. D.h., dass die bevorzugten Antioxidantien (X) und (XX) besonders bevorzugt in Mischungen aus verschiedenen Verbindungen der Formel (X) und/oder (XX), die sich in den Zahlen für n unterscheiden, eingesetzt werden. Der Anteil der Moleküle mit $n=1$, $n=2$, $n=3$ usw. bis $n=31$ wird dabei bevorzugt so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse der Antioxidantienmischung der als vorteilhaft erkannten Molmasse entspricht. Bevorzugt wird der Anteil der Moleküle mit $n=1$, $n=2$, $n=3$ bis $n=31$ so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse der Antioxidantienmischung, d.h. des erfindungsgemäßen Stabilisators (b), zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol, bevorzugt zwischen 700 g/mol und 10000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 700 g/mol und 3000 g/mol beträgt, insbesondere zwischen 700 g/mol und 900 g/mol beträgt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Antioxidantienmischungen verwendet, deren Polydispersität P_d größer 1 ist, d.h., ihre zahlenmittlere Molmasse ist kleiner als ihre gewichtsmittlere Molmasse ist. Dies ist beispielsweise dann erfüllt, wenn das Antioxidans aus einer Mischung aus verschiedenen Molekülen der Struktur (x) oder (xx) mit unterschiedlichen n besteht.

Der Vorteil eines flüssigen Stabilisators ist die im Vergleich zur Feststoffdosierung leichte Flüssigdosierung. Dies bedingt, dass der fertige Stabilisator eine bestimmte Viskosität besitzt.

Geeignet für eine leichte Einarbeitung sind solche Reste (II), bei denen das Kondensationsprodukt aus (I) und (II) eine Viskosität bei Raumtemperatur (25°C) von $\eta = 10^{-2}$ – 10^2 Pas hat, bevorzugt aber $\eta = 10^{-1}$ – 10^1 Pas besitzen. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen (1) die Stabilisatoren (b) in einer Menge von 1 ppm bis 50000 ppm, bevorzugt 100 ppm bis 10000 ppm, besonders bevorzugt 200 ppm bis 1500 ppm, insbesondere 250 bis 750 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung (1) enthaltend Isocyanat und Stabilisator. Zusätzlich zu denen erfindungsgemäßen Stabilisatoren können weitere allgemein bekannte Stabilisatoren in den Mischungen eingesetzt werden, beispielsweise Phosphite, ThioSynergisten, HALS-Verbindungen, UV-Absorber, Quencher, und sterisch gehinderte Phenole.

Als bevorzugt organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-

isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis-(isocyanatomethyl)cyclohexan (HXDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI),
5 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), polymeres MDI, Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat. Die in der erfindungsgemäßen Mischung (1) enthaltenden Isocyanate können gegebenenfalls modifiziert vorliegen, z.B. als Biurete, Allophanate, und/oder Urethan und/oder Harnstoffstrukturen
10 aufweisen. Als Isocyanat (a) bevorzugt sind 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI) und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI).

Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf.

15

Die erfindungsgemäßen Mischungen (1) werden bevorzugt in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Die Herstellung von Polyurethanen, die gegebenenfalls Harnstoff-, Biuret-, Allophanat- und/oder Isocyanuratstrukturen aufweisen können, ist allgemein bekannt und erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von
20 (a) Isocyanaten mit (k) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10000 gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren, (e) Treibmitteln und/oder (f) üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen. Erfindungsgemäß wird als Isocyanatkomponente zur Umsetzung mit gegenüber Isocyanat reaktiven Verbindungen die erfindungsgemäße Mischung (1) eingesetzt, bevorzugt als
25 alleinige Isocyanatkomponenten, gegebenenfalls aber auch zusammen mit weiteren Isocyanaten. Als Polyurethanprodukte kommen beispielsweise Weichschaum- anwendungen wie Matratzen, Teppichhinterschäumungen, Halbhartschäume, Hartschäume zur Dämmung, zellige Elastomere, kompakte Elastomere, thermoplastische Polyurethane und Faser- und Lackanwendungen in Betracht. Die Herstellung dieser
30 Produkte ist vielfältig beschrieben worden.

Die erfindungsgemäßen Vorteile sollen anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

35 Beispiele

Beispiel 1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Stabilisators

110 g Polytetrahydrofuran (PTHF 250) (Molekulargewicht 226,85 g/mol ; 0,4849 mol)
40 wurden mit 277,9 g 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester

(Molekulargewicht 292,4 g/mol; 0,9504 mol) sowie 1000 ppm Kaliummethylat in einen 500-ml-Kolben gegeben. Die Lösung wurde mit Stickstoff gespült und dann unter Rühren auf 140°C erhitzt. Durch die Lösung wurde während der Reaktion weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Nach 7 h wurde die Reaktion beendet. Die Analyse mittels GPC zeigte einen vollständigen Umsatz des 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester. Zur Entfernung des Kaliummethylats wurde bei 80°C Phosphorsäure (85 % der stöchiometrischen Menge des Kaliummethylats) zugegeben. Nach 30 min Rühren erfolgte die Zugabe von 3 Gew.-% Wasser bei 80°C bei einer Rührzeit von 2 h. Anschließend wurde das überschüssige Wasser durch Destillation entfernt, sowie das ausgefallene Salz abfiltriert.

Beispiel 2: Herstellung eines erfindungsgemäßen Stabilisators

25 g eines Polyethylenglykol (Pluriol® E 200, BASF Aktiengesellschaft) (OHZ 557 mgKOH/g) wurden mit 71,13 g 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (Firma Raschig) in einen Vierhalskolben eingewogen und auf 145°C aufgeheizt. Während der Aufheizphase und der Umesterungsreaktion wurde kontinuierlich ein Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach Erreichen der 145°C wurden 0,177 g = 2000 ppm Kaliummethylat zu der Lösung gegeben, um die eigentliche Umesterungsreaktion zu starten. Das entstandene Methanol wurde in einer nachgeschalteten Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Nach 6 h Reaktionszeit wurde das Produkt auf 80°C abgekühlt. Anschließend wurden 0,246 g 85%ige Phosphorsäure zur Neutralisation des Produktes in den Kolben gegeben. Das Produkt wurde noch eine halbe Stunde lang bei 80°C gerührt und anschließend über einen Druckfilter der Firma SeitzSchenk mit einem Filter Typ T750 (Rückhalterate 4 bis 10 µm) filtriert. Der Umsatz der Umesterungsreaktion, bestimmt über Gelpermeationschromatographie lag bei allen Beispielen oberhalb 95 %. Der Kaliumgehalt wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und lag für alle Versuche unterhalb 20 ppm Kalium.

Beispiel 3: Untersuchungen zur Flüchtigkeit

Irganox® 1135 und der erfindungsgemäße Stabilisator aus Beispiel 1 wurden mittels Thermogravimetrie auf ihre Flüchtigkeit hin untersucht. Dazu wurden beide Produkte mit einer Heizrate von 2,5 K/min hochgeheizt und die Gewichtsabnahme der Probe aufgezeichnet. Der erfindungsgemäße Stabilisator zeigte eine deutlich geringere Flüchtigkeit.

Beispiel 4: Löslichkeit in Isocyanaten

1000 ppm Irganox® 1330 wurden zu 4,4' MDI gegeben und die Mischung bei 45°C im Heihschrank gelagert. Selbst nach 12 h ist noch ein Bodensatz des Stabilisators zu
 5 sehen. Demgegenüber vermischt sich der erfindungsgemäße Stabilisator aus Beispiel 1 und 2 augenblicklich homogen mit dem MDI.

Beispiel 5: Stabilisierung von Isocyanaten

10 Lupranat® ME (BASF Aktiengesellschaft) wurde mit den kommerziellen phenolischen Stabilisatoren Irganox® 1076, und Irganox® 1141 stabilisiert. Zum Vergleich wurde ein Versuch mit dem erfindungsgemäßen Stabilisator aus Beispiel 2 zur Stabilisierung
 verwendet. Das Isocyanat wurde bei 42°C bis zu 8 Wochen lang gelagert. Zur Bestimmung der Verfärbung des Isocyanates als Güter der Stabilisierung wurde die
 15 Apha-Zahl gemessen. Aus der Tabelle 1, in der die Apha-Zahl in Abhängigkeit von der Zeit für die verschiedenen Stabilisatoren angegeben sind, ist zu entnehmen, dass der erfindungsgemäße Stabilisator, zum Teil trotz der geringeren Konzentration, das MDI hervorragend schützt.

20 Tabelle 1

Zeit in Wochen	1000 ppm Irganox® 1076	600 ppm Irganox® 1141	600 ppm Stabilisator aus Beispiel 2
0	18	53	18
1	13	51	13
2	17	113	16
3	22	264	17
4	33	613	19
6	82		30

Beispiel 6:

25

155 g eines trifunktionellen Polyetherols (BASF Aktiengesellschaft) und 200 g 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester wurden in einen 500 ml Kolben gegeben. Es wurde unter Stickstoffspülung auf 100 °C erwärmt. Dann wurden 35 mg Titanterabutylat zugegeben. Unter Rühren und weiterer Stickstoffspülung wurde auf
 30 165 °C erwärmt und ein leichtes Vakuum angelegt. Nach 2 h bei 165°C wurde auf

170°C erwärmt und nach weiteren 2 h auf 175 °C. Nach weiteren 4 h wurde die Reaktion beendet.

Beispiel 7:

5

122,6 g 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäuremethylester (420 mmol), 48,3 g Polyetheramin D 230 (BASF Aktiengesellschaft), 2 g p-Toluolsulfonsäure (10 mmol), und 0,5 g 50%ige Hypophosphorige Säure wurden in einen 500 ml Kolben gegeben und auf 180 °C erhitzt. Das entstehende Methanol wurde über eine Destillationsbrücke abgetrennt. Der Umsatz wurde über die Aminzahl bestimmt. nach 4 h betrug der Umsatz 91 %. Das Produkt war hellgelb, glasartig und klar.

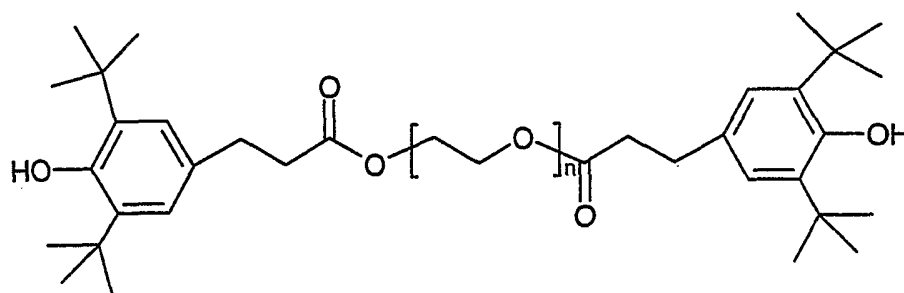
10

Patentansprüche

1. Mischung (1) enthaltend (a) Isocyanat und (b) Stabilisatoren mit einem Molekulargewicht zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol g/mol enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen.
2. Mischung (1) enthaltend (a) Isocyanat und (b) Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind.
3. Mischung (1) gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Stabilisator (b) die phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) durch einen Verbindungsrest (II) verbunden sind.
4. Mischung (1) gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass für (II) das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) kleiner ist als das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w).
5. Mischung (1) enthaltend (a) Isocyanat und als Stabilisator (b)

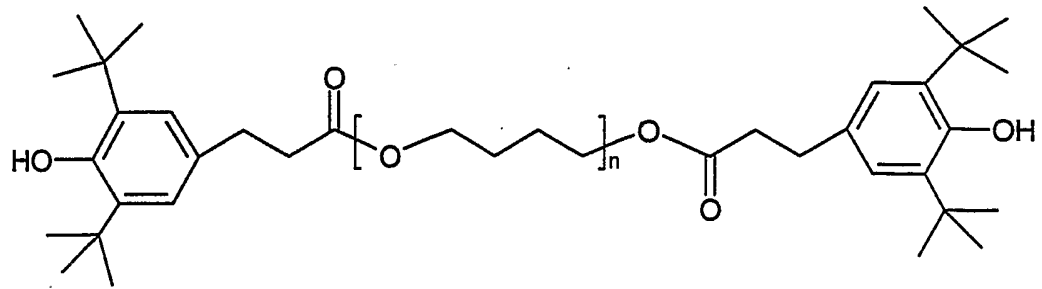
(X)

25



und/oder

(XX)



- 5 jeweils mit der folgenden Bedeutung für n: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 oder 31.
6. Mischung (1) gemäß Anspruch 1, 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator (b) in einer Menge zwischen 1 ppm und 50000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung (1), in der Mischung (1) enthaltend Isocyanat und Stabilisator, enthaltend ist.
- 10
7. Mischung (1) gemäß Anspruch 1, 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Isocyanat (a) 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI) und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) in der Mischung enthalten ist.
- 15
8. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Isocyanatkomponente zur Umsetzung mit gegenüber Isocyanat reaktiven Verbindungen eine Mischung (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 einsetzt.
- 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/134 C08K5/00 C07C263/18		
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 C07C		
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	WO 02/02684 A (BASF AG ; FLUG THOMAS (DE); BOEHME PETER (DE); KAMIETH MARKUS (DE); MA) 10 January 2002 (2002-01-10) page 2, line 25 - page 4, line 44 page 6, line 10 - page 7, line 7 claims 1,2,10,11	1-8
A	WO 94/22945 A (UNIROYAL CHEM CO INC) 13 October 1994 (1994-10-13) page 4, line 13 - page 6, line 5 page 17, line 20 - page 17, line 25 claims 1,3,9	1-8
A	EP 0 445 608 A (BAYER AG) 11 September 1991 (1991-09-11) page 2, line 13 - page 2, line 49 claims 1,2	1-8
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 October 2004		Date of mailing of the international search report 12/10/2004
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 Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006159

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 064 157 A (NAFZIGER JOHN L ET AL) 20 December 1977 (1977-12-20) column 2, line 25 - column 2, line 37 claim 1	1-8
A	DE 21 33 374 A (CIBA GEIGY AG) 20 January 1972 (1972-01-20) examples 1-5 claims 1,2	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006159

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0202684	A	10-01-2002	DE 10032582 A1	17-01-2002
			WO 0202684 A1	10-01-2002
			EP 1303565 A1	23-04-2003
			JP 2004502814 T	29-01-2004
			US 2003191217 A1	09-10-2003
WO 9422945	A	13-10-1994	AU 6521794 A	24-10-1994
			BR 9406177 A	06-02-1996
			CA 2158177 A1	13-10-1994
			CZ 9502503 A3	17-01-1996
			EP 0691998 A1	17-01-1996
			FI 954640 A	29-09-1995
			JP 8503993 T	30-04-1996
			WO 9422945 A1	13-10-1994
EP 0445608	A	11-09-1991	DE 4007074 A1	12-09-1991
			DE 4041516 A1	25-06-1992
			AU 642212 B2	14-10-1993
			AU 7209091 A	12-09-1991
			BR 9100907 A	05-11-1991
			CA 2037085 A1	08-09-1991
			DE 59101819 D1	14-07-1994
			EP 0445608 A2	11-09-1991
			ES 2055472 T3	16-08-1994
			JP 2890069 B2	10-05-1999
			JP 6092925 A	05-04-1994
			KR 191882 B1	15-06-1999
			US 5175349 A	29-12-1992
			CH 681805 A5	28-05-1993
			ZA 9107002 A	27-05-1992
US 4064157	A	20-12-1977	NONE	
DE 2133374	A	20-01-1972	CA 924322 A1	10-04-1973
			CH 549407 A	31-05-1974
			DE 2133374 A1	20-01-1972
			ES 392928 A1	01-11-1973
			GB 1355425 A	05-06-1974
			IT 1053682 B	10-10-1981
			JP 55027120 B	18-07-1980
			NL 7109267 A ,C	10-01-1972
			US 3944594 A	16-03-1976

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006159

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/134 C08K5/00 C07C263/18

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations Symbole)
IPK 7 C08K C07C

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	WO 02/02684 A (BASF AG ; FLUG THOMAS (DE); BOEHME PETER (DE); KAMIETH MARKUS (DE); MA) 10. Januar 2002 (2002-01-10) Seite 2, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 44 Seite 6, Zeile 10 - Seite 7, Zeile 7 Ansprüche 1,2,10,11	1-8
A	WO 94/22945 A (UNIROYAL CHEM CO INC) 13. Oktober 1994 (1994-10-13) Seite 4, Zeile 13 - Seite 6, Zeile 5 Seite 17, Zeile 20 - Seite 17, Zeile 25 Ansprüche 1,3,9	1-8
A	EP 0 445 608 A (BAYER AG) 11. September 1991 (1991-09-11) Seite 2, Zeile 13 - Seite 2, Zeile 49 Ansprüche 1,2	1-8
	-/--	

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

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/10/2004

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

Heidenhain, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 064 157 A (NAFZIGER JOHN L ET AL) 20. Dezember 1977 (1977-12-20) Spalte 2, Zeile 25 - Spalte 2, Zeile 37 Anspruch 1 -----	1-8
A	DE 21 33 374 A (CIBA GEIGY AG) 20. Januar 1972 (1972-01-20) Beispiele 1-5 Ansprüche 1,2 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006159

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0202684	A	10-01-2002	DE 10032582 A1	17-01-2002
			WO 0202684 A1	10-01-2002
			EP 1303565 A1	23-04-2003
			JP 2004502814 T	29-01-2004
			US 2003191217 A1	09-10-2003
WO 9422945	A	13-10-1994	AU 6521794 A	24-10-1994
			BR 9406177 A	06-02-1996
			CA 2158177 A1	13-10-1994
			CZ 9502503 A3	17-01-1996
			EP 0691998 A1	17-01-1996
			FI 954640 A	29-09-1995
			JP 8503993 T	30-04-1996
			WO 9422945 A1	13-10-1994
EP 0445608	A	11-09-1991	DE 4007074 A1	12-09-1991
			DE 4041516 A1	25-06-1992
			AU 642212 B2	14-10-1993
			AU 7209091 A	12-09-1991
			BR 9100907 A	05-11-1991
			CA 2037085 A1	08-09-1991
			DE 59101819 D1	14-07-1994
			EP 0445608 A2	11-09-1991
			ES 2055472 T3	16-08-1994
			JP 2890069 B2	10-05-1999
			JP 6092925 A	05-04-1994
			KR 191882 B1	15-06-1999
			US 5175349 A	29-12-1992
			CH 681805 A5	28-05-1993
ZA 9107002 A	27-05-1992			
US 4064157	A	20-12-1977	KEINE	
DE 2133374	A	20-01-1972	CA 924322 A1	10-04-1973
			CH 549407 A	31-05-1974
			DE 2133374 A1	20-01-1972
			ES 392928 A1	01-11-1973
			GB 1355425 A	05-06-1974
			IT 1053682 B	10-10-1981
			JP 55027120 B	18-07-1980
			NL 7109267 A ,C	10-01-1972
US 3944594 A	16-03-1976			