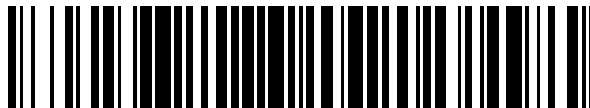


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 122**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08G 18/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04006347 .1**
- 96 Fecha de presentación: **17.03.2004**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1471109**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2004**

54 Título: **Composición que contiene ésteres dialquílicos de ácido oxálico, oxalatos de dialquilo, y carbodiimida estéricamente impedida**

30 Prioridad:  
**22.04.2003 DE 10318282**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.11.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE (100.0%)**  
**67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:  
**SCHÜTTE, MARKUS;**  
**KREYENSCHMIDT, MARTIN y**  
**HÄBERLE, KARL**

74 Agente/Representante:  
**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 390 122 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

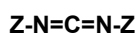
**DESCRIPCIÓN**

Composición que contiene ésteres dialquílicos de ácido oxálico, oxalatos de dialquilo, y carbodiimida estéricamente impedida

5 La presente invención se refiere a un producto de policondensación que tiene grupos éster, el cual contiene una composición que tiene

a) ésteres dialquílicos de ácido oxálico (oxalatos de dialquilo), en cuyo caso el residuo alquilo tiene 1 a 10 átomos de carbono, y

b) una carbodiimida de la fórmula general



10 En cuyo caso Z representa un grupo ter.-butilo, un grupo isopropilo o un grupo arilo sustituido con grupos ter.-butilo, grupos isopropilo.

15 Se conoce en términos generales que los poliuretanos a base de polioles poliésteres se someten a un envejecimiento hidrolítico. De este modo, DE-A-100 63 497 describe el uso de ésteres de ácidos carboxílicos mono- o polibásicos, cuya primera disociación tiene un valor de pKs de 0,5 a 4 como protección ante hidrólisis para los poliuretanos poliésteres. En DEA-198 38 167 se revela para el mismo propósito el empleo de anhídridos ácidos. DE-A-42 38 046 describe estabilizantes a base de bis-(2,6-diisopropil-fenil)-carbodiimidias 4,4'-disustituidas y DE-A-43 18 979 describe carbodiimidias monoméricas u oligoméricas con grupos isocianato, urea y/o uretano ubicados en los extremos.

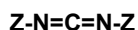
20 La misión de la invención era proporcionar un producto de policondensación que tuviera grupos éster, que contuviera una composición que pudiera usarse ventajosamente para la estabilización de poliuretanos que tienen grupos éster.

El problema se resolvió seleccionando de la gran cantidad de compuestos conocidos en el estado de la técnica que se usan para la protección ante hidrólisis una composición especial que presenta propiedades inesperadamente buenas respecto de la estabilización de poliuretanos que contienen grupos éster.

25 Por lo tanto, es objeto de la invención un producto de policondensación que tiene grupos éster, el cual contiene una composición que tiene

a) oxalatos de dialquilo, en cuyo caso el residuo alquilo tiene 1 a 10 átomos de carbono, y

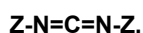
b) una carbodiimida de la fórmula general



30 En cuyo caso Z representa un grupo ter.-butilo, un grupo isopropilo o un grupo arilo sustituido con grupos ter.-butilo o grupos isopropilo.

35 El componente (a) de la composición de la invención contiene oxalatos de dialquilo en cuyo caso el residuo alquilo tiene 1 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de residuos alquilo adecuados son un residuo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo y un residuo pentilo, así como mezclas de los mismos. Como residuo alquilo se usa preferiblemente un residuo metilo o etilo, como residuo alquilo se usa de manera particularmente preferida un residuo etilo, es decir, como componente (a) particularmente se prefiere usar oxalato de dietilo.

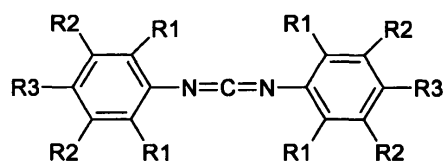
El componente (b) de la composición de la invención contiene una carbodiimida estéricamente impedida. Por carbodiimidias estéricamente impedidas se entienden compuestos de la fórmula general



40 en cuyo caso Z representa un grupo estéricamente exigente. Los grupos estéricamente exigentes son grupos ter.-butilo, grupos isopropilo y grupos arilo sustituidos con grupos estéricamente exigentes.

Ha demostrado ser ventajoso si en calidad de grupo estéricamente exigente se usa un grupo fenilo, el cual está sustituido por sustituyentes ubicados en 2,6; en cuyo caso los sustituyentes son a su vez grupos estéricamente exigentes como, por ejemplo, grupos ter.-butilo o preferiblemente grupos isopropilo.

En una forma preferida de realización como carbodiimida (b) estéricamente impedida se usa un compuesto según la fórmula general (1),

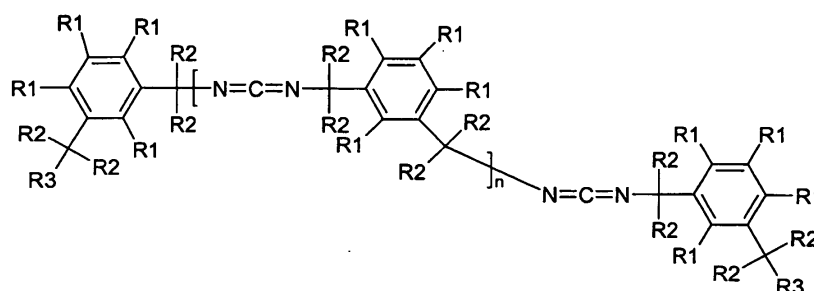


1

5 en la cual R<sup>1</sup> representa un grupo isopropilo o un grupo isobutilo o una mezcla de los mismos y R<sup>2</sup> a R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un residuo orgánico.

En la fórmula 1, R<sup>2</sup> es preferiblemente un átomo de hidrógeno. En la fórmula 1, R<sup>3</sup> es preferiblemente un átomo de hidrógeno o un residuo 1-metil-1-fenil-etilo, un residuo fenoxi o uno ter.-butilo. En la fórmula 1, R<sup>1</sup> es particularmente preferible un residuo de isopropilo.

10 En una forma preferida de realización, como carbodiimida (b) estéricamente impedida se usa un compuesto según la fórmula general (2),



15 en la cual R<sup>1</sup> es igual o diferente y significa un residuo orgánico, preferible un átomo de hidrógeno, R<sup>2</sup> es igual o diferente y un residuo alquilo, preferiblemente un grupo metilo, y R<sup>3</sup> es igual o diferente y es un átomo de hidrógeno, un residuo alquilo o se selecciona del grupo de los residuos -NCO, -NHCONHR<sup>4</sup>, -NHCONR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> y -NHCOOR<sup>6</sup>-, en cuyo caso R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son iguales o diferentes y significan un residuo alquilo, cicloalquilo o aralquilo y R<sup>6</sup> es igual a R<sup>4</sup> o un residuo alcoxilpolioxalquileno y n es un número entero de 0 a 10.

Poliisocianatos modificados con uretonimina o carbodiimida usuales en el comercio, tal como pueden conseguirse bajo los nombres comerciales Lupranat® MM103, no caen en el contexto de esta invención bajo el término de carbodiimida estéricamente impedida.

20 Las fracciones de los componentes (a) y (b) en la composición de la invención en términos generales no están restringidas y varían según el tipo de aplicación. En una modalidad preferida, la composición de la invención contiene oxalatos de dialquilo (a) en una cantidad de 2 a 80 % en peso, más preferible 5 a 70 % en peso, particularmente preferible 20 a 65 % en peso y la carbodiimida estéricamente impedida (b) en una cantidad de 20 a 98 % en peso, más preferible 30 a 95 % en peso, particularmente preferible 35 a 80 % en peso, respecto del peso total de la composición.

25 La composición de la invención se usa para la preparación de productos de policondensación que tienen grupos éster, preferible para la preparación de productos de poliadición de poliisocianato que tienen grupos éster, principalmente de poliuretanos que tienen grupos éster. Ejemplos de los productos de policondensación nombrados previamente son poliésteres, poliéterésteres, poliésteramidas, policaprolactonas, poliuretanos, poliureas y elastómeros de poliuretano-poliurea.

30 La composición de la invención es adecuada en términos generales para estabilizar todos los poliuretanos que tienen grupos éster, por ejemplo espumas blandas de PUR, espumas semirrígidas de PUR, espumas rígidas de PUR, espumas integrales de PUR, PUR compactos, PUR termoplástico (TPU) y elastómeros de PUR-urea.

35 Se prefiere usar la composición de la invención para mejorar la estabilidad ante hidrólisis de productos de policondensación, principalmente de poliuretanos con núcleo celular y superficie más compacta y una densidad de

150 a 750 g/l, preferible de 350 a 700 g/l, y para mejorar la estabilidad ante la hidrólisis de suelas de zapatos que contiene estos poliuretanos.

5 Los productos de policondensación de la invención contienen en términos generales la composición de la invención en una cantidad de 0,1 a 15 % en peso, preferible de 0,25 a 10 % en peso, respecto del peso total del producto de condensación. El producto de policondensación contiene preferiblemente el oxalato de dialquilo (a) en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, particularmente preferible 0,05 a 1 % en peso y la carbodiimida estéricamente impedida (b) en una cantidad de 0,01 a 30 % en peso, particularmente preferible de 0,1 a 15 % en peso, respecto del peso total del producto de policondensación.

10 En otra modalidad el producto de policondensación de la invención es un poliuretano que tiene grupos éster, principalmente un poliuretano termoplástico, en cuyo caso el poliuretano termoplástico tiene preferiblemente una dureza Shore de al menos Shore 54 D.

En una modalidad preferida el producto de policondensación de la invención es un poliuretano que tiene grupos éster, principalmente en forma de una suela de zapato, con núcleo celular y superficie compacta y una densidad de 150 a 750 g/l. Esta espuma integral de poliuretano según la invención puede obtenerse mediante reacción de

15 i) Prepolímeros de poliisocianato con un contenido de NCO de 8 a 25 %, obtenidos mediante reacción de poliisocianatos (i-1) con polioles (i-2),

con

ii) polioles,

20 en cuyo caso al menos uno de los componentes (i-2) o (ii) tiene grupos éster, en presencia de la composición de la invención.

25 Los poliuretanos de la invención con núcleo celular y superficie compacta (espumas integrales de poliuretanos) son en general espumas integrales según la DIN 7726. En una modalidad preferida, la invención se refiere a espumas integrales a base de poliuretanos con una dureza Shore en el rango de 20-90 A, preferiblemente de 30 a 80 Shore A, medida según la DIN 53505. Además, las espumas integrales de la invención tienen preferiblemente una resistencia a la tracción de 2 a 20 N/mm<sup>2</sup>, preferible de 6 a 18 N/mm<sup>2</sup>, medida según DIN 53504. Además, las espumas integrales de la invención tienen una dilatación de 100 a 800 %, preferible de 220 a 700, medida según DIN 53504. Finalmente, las espumas integrales de la invención tienen preferiblemente una resistencia a la propagación de la rotura de 2 a 45 N/mm, preferible de 8 a 38 N/mm, medida según DIN 53507. Los poliuretanos de la invención tienen además, preferiblemente, una resistencia a la rotura por compresión según DIN 53421 de menos de 80 kPa.

30 Los componentes (i) y (i-1) y (i-2) así como (ii) son materias primas usuales en la química de poliuretanos que se describen, por ejemplo, en Kunststoffhandbuch (Manual de plásticos), volumen 7, Poliuretanos, de Günter Oertel, 3a. Edición, 1993.

35 Los poliisocianatos (i) usados para preparar las espumas de poliuretano de la invención comprenden los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, y aromáticos conocidos en el estado de la técnica así como mezclas cualesquiera de los mismos. Ejemplos son 4,4'-difenilmetandiisocianato, las mezclas de difenilmetandiisocianatos monoméricos y homólogos policíclicos del difenilmetandiisocianato (MDI polimérico), tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), tolulendiisocianato TDI) o mezclas de los mismos.

40 Se prefiere usar 4,4'-MDI y/o HDI. El 4,4'-MDI usado de manera particularmente preferida puede contener pequeñas cantidades de hasta aproximadamente 10 % en peso de poliisocianatos modificados con alofanato o uretonimina. También pueden emplearse pequeñas cantidades de polifenilenoipolimetilenoipoliisocianato (MDI crudo). La cantidad total de estos poliisocianatos altamente funcionales no debe sobrepasar 5 % en peso del isocianato empleado.

45 Los poliisocianatos (i) también pueden emplearse en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros son conocidos en el estado de la técnica. La preparación se efectúa de manera conocida per se haciendo reaccionar los poliisocianatos descritos previamente (i), por ejemplo a temperaturas de aproximadamente 80°C, con polioles (ii) descritos a continuación, para producir prepolímero. La proporción de polioliol-poliisocianato se selecciona en términos generales de tal modo que el contenido de NCO del prepolímero es de 8 a 25 % en peso, preferentemente de 10 a 22 % en peso, particularmente preferible de 13 a 20 % en peso.

Como polioles (ii) se emplean principalmente poliéter-alcoholes y/o poliéster-alcoholes.

5 Preferiblemente se emplean poliéster-alcoholes. Estos se preparan casi siempre mediante condensación de alcoholes polifuncionales, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico y/o ácido tereftálico. Ejemplos de alcoholes di- y polihídricos adecuados con etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, y/o 1,6-hexandiol.

10 Además, pueden usarse poliéter-alcoholes como componente (ii). Estos poliéter-alcoholes se preparan en general según métodos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos de metal alcalino como catalizadores y adicionando al menos una molécula iniciadora que contiene enlazados 2 a 4 átomos de hidrógeno reactivos, de uno o varios óxidos de alquileo, preferiblemente seleccionados de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO). Asimismo pueden prepararse mediante alcoxilación de la molécula iniciadora mencionada arriba por medio de catalizadores de cianuro metálico doble.

En términos generales, los polioles poliésteres y/o polioles poliéteres empleados tienen una funcionalidad teórica promedio de 2 a 4, preferible de más de 2 hasta menos de 3. Además, en términos generales los polioles poliésteres empleados y/o los polioles poliéteres tienen un número OH promedio de 20 a 200, preferible de 30 a 90.

15 A la reacción de los componentes (i) y (ii) para producir los poliuretanos de la invención como componente (iii) pueden adicionarse agentes de extensión de cadena. Se prefiere usar alcoholes 2- y 3-funcionales con pesos moleculares por debajo de 400 g/mol, principalmente en el rango de 60 a 150 g/mol, como agentes extensores de cadena. Ejemplos son etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, butandiol-1,4, glicerina o trimetilolpropano. Se prefiere monoetilenglicol.

20 El agente de extensión de cadena se usa habitualmente en una cantidad de 3 a 20 % en peso, preferiblemente de 6 a 16 % en peso, particularmente preferible de 8 a 14 % en peso, respecto del peso total de los componentes (ii) y (iii).

La reacción de los componentes (a) y (b) se efectúa opcionalmente en presencia de agentes propelentes. Se prefiere usar agua como agente propelente; principalmente se usa agua como único agente propelente.

25 Para la preparación de las espumas de poliuretano según la invención se emplean habitualmente catalizadores (iv), preferiblemente aquellos a base de aminas terciarias como, por ejemplo, diazabiciclooctano, trietilamina, o preferentemente trietilendiamina o bis(N,N-dimetilaminoetil)éter. Los catalizadores se usan preferentemente en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, preferentemente 0,05 a 2 % en peso.

30 En la preparación de los poliuretanos de la invención se usan usualmente aminas terciarias como catalizadores. En este caso, en una modalidad preferida, la proporción de los grupos éster del oxalato de dialquilo (a) a los grupos amino terciarios del componente (iv) es de 0,1 : 1 hasta 10 :1, preferiblemente de más de 1 : 1 hasta 5 : 1, particularmente preferible de 1:1 hasta 3 : 1.

La invención debe ilustrarse mediante los siguientes ejemplos.

#### Ejemplos:

35 100 partes en peso del componente A y las partes en peso del componente B indicadas en la tabla 1 se mezclaron intensamente a 23°C y la mezcla se introduce a un molde con forma de placa, acondicionado a 50°C, hecho de aluminio, con las dimensiones 20cm x 20cm x 1 cm en una cantidad tal que después del espumado y del curado puede resultar en el molde cerrado una placa de espuma integral con una densidad total de 550 g/L.

40 De las placas de elastómero producidas de esta manera, después de 24 h se troquelaron con un troquel estampador unas barras con hombros en calidad de cuerpos de prueba. Antes del inicio de los ensayos de envejecimiento se determinaron los valores de partida de la resistencia a la tracción según DIN 53543. Los cuerpos de prueba se sometieron después a un ensayo de envejecimiento a 70°C bajo agua. La toma de muestras se efectuó después de 7 y 14 días. Los resultados del ensayo se resumen en la tabla 2. La resistencia a la tracción residual del ejemplo 1 de la invención es ostensiblemente mejor que las resistencias a la tracción residuales de los ejemplos de comparación V1, V2 y V3 principalmente después de un tiempo de ensayo de 2 semanas. V4 es un sistema con estabilidad ante la hidrólisis más baja que V1-V3. Adicionando la composición de protección ante la hidrólisis de la invención en el ejemplo 2, la estabilidad ante la hidrólisis se eleva significativamente.

45

# ES 2 390 122 T3

Tabla 1

	V1	V2	V3	V4	1	2
<b>Proporción de mezcla A:B=100:x</b>	122	128	117	103	123	107
<b>Componente de polioli</b>						
Poliol poliéster Lupraphen® 8108 con funcionalidad 2 y OHZ 56	88,3	88,3	88,3	89,4	88,3	86,3
Monoetilenglicol	9,3	9,3	9,3	8,5	9,3	8,6
Agua	0,47	0,47	0,47	0,38	0,47	0,39
Lupragen® N202	1,76	1,76	1,76	1,60	1,76	1,62
Dabco® DC 193	0,16	0,16	0,16	0,14	0,16	0,14
Carbodiimida Elastostab® H01	-	-	10,0	-	10,0	3,0
Prepolímero de isocianato a base de 4,4'-MDI y Lupraphen® 8108	Iso	Iso	Iso	Iso	Iso	Iso
Contenido de NCO:	16	16	16	17,5	16	17,5
Oxalato de dietilo	-	2,8	-	-	2,8	1,0

Tabla 2

	RTS	
	1 semana	2 semanas
<b>V1</b>	85	74
<b>V2</b>	116	100
<b>V3</b>	94	91
<b>V4</b>	68	-
<b>1</b>	120	117
<b>2</b>	100	93

RTS = Resistencia a la tracción residual en % del valor inicial según envejecimiento de 1 semana y 2 semanas

REIVINDICACIONES

1. Producto de policondensación que tiene grupos éster, que contiene una composición que tiene

a) oxalatos de dialquilo, en cuyo caso el residuo alquilo tiene 1 a 10 átomos de carbono, y

b) una carbodiimida de la fórmula general

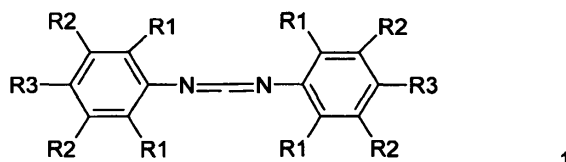


en cuyo caso Z representa un grupo ter.-butilo, un grupo isopropilo o grupo arilo sustituido con grupos ter.-butilo e isopropilo.

10 2. Producto de policondensación que tiene grupos éster según la reivindicación 1, caracterizado porque los oxalatos de dialquilo (a) están contenidos en una cantidad de 5 a 80 % en peso y la carbodiimida estéricamente impedida (b) están contenidos en una cantidad de 20 a 95 % en peso, respecto del peso total de la composición.

3. Producto de policondensación que tiene grupos éster según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el residuo alquilo del oxalato de dialquilo (a) se selecciona de un residuo de metilo o un residuo de etilo.

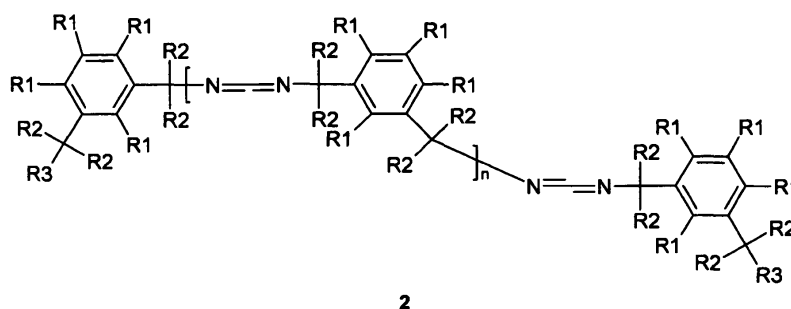
4. Producto de policondensación que tiene grupos éster según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como carbodiimida estéricamente impedida (b) se usa un compuesto según la fórmula general (1),



en la cual R<sup>1</sup> representa un grupo isopropilo o isobutilo y R<sup>2</sup> a R<sup>3</sup> representan un átomo de hidrógeno o un residuo orgánico.

5. Producto de policondensación que tiene grupos éster según la reivindicación 4, caracterizado porque R<sup>3</sup> se selecciona de un átomo de hidrógeno y/o de un residuo 1-metil-1-fenil-etilo, un residuo fenoxi o un residuo ter.-butilo.

20 6. Producto de policondensación que tiene grupos éster según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como carbodiimida estéricamente impedida (b) se usa un compuesto según la fórmula general (2)



25 en la cual R<sup>1</sup> es igual o diferente y significa un residuo orgánico, preferible un átomo de hidrógeno, R<sup>2</sup> es igual o diferente y significa un residuo alquilo, preferible un grupo metilo, y R<sup>3</sup> es igual o diferente y significa un átomo de hidrógeno, un residuo alquilo o se selecciona del grupo de residuos de -NCO, -NHCONR<sup>4</sup>, -NHCONR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> y -NHCOOR<sup>6</sup>, en cuyo caso R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son iguales o diferentes y significan un residuo de alquilo, cicloalquilo o aralquilo y R<sup>6</sup> es igual a R<sup>4</sup> o es un residuo de alcoxipolioxialquilo y n es un número entero de 0 a 10.

30 7. Producto de policondensación que tiene grupos éster según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque contiene el oxalato de dialquilo (a) en una cantidad de 0,1 a 1 % en peso y la carbodiimida estéricamente impedida (b) en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, respecto del peso total del producto de policondensación.

8. Producto de policondensación que tiene grupos éster según la reivindicación 7 con núcleo celular y superficie compacta, una resistencia a ruptura por compresión según DIN 53421 de menos de 80 kPa y una densidad de 150 a 750 g/l, que puede obtenerse mediante reacción de

- 5
- a) prepolímeros de poliisocianato con un contenido de NCO de 10 a 25 %, obtenidos por reacción de poliisocianatos (a1) con polioles (a2), con
  - b) polioles,

en cuyo caso al menos uno de los componentes (a2) o (b) tiene grupos éster, en presencia de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6.