

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 540**

51 Int. Cl.:

C07D 203/08 (2006.01)

C07D 487/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2003** **E 03785687 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015** **EP 1569898**

54 Título: **Composiciones estabilizadas que contienen compuestos de aziridina polifuncionales como componente endurecedor**

30 Prioridad:

03.12.2002 DE 10256494

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.04.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**DECKER, JÜRGEN y
ADAMS, STEFAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 533 540 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

Composiciones estabilizadas que contienen compuestos de aziridina polifuncionales como componente endurecedor

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición, que contiene al menos un compuesto de aziridina polifuncional y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano. Otro objetivo de la presente invención es el uso de esta composición como componente endurecedor.

10 Los compuestos de aziridina se conocen desde hace ya mucho tiempo y se usan a menudo como componentes endurecedores, por ejemplo para formulaciones en el sector del tratamiento del cuero. Las aziridinas son, debido a su tensión anular, compuestos reactivos, que reaccionan con una pluralidad de reactivos con apertura de anillo. Una desventaja de esta alta reactividad de la unidad de aziridina es la capacidad de almacenamiento sólo limitada de los compuestos de aziridina, dado que los productos pueden reaccionar consigo mismos y espesarse. Un espesamiento de este tipo reduce la eficacia de los compuestos de aziridina como componentes endurecedores, dado que, por un lado, baja el número de unidades de aziridina activas y, por otro lado, disminuye la solubilidad y la capacidad de dilución del componente endurecedor. En un caso extremo, un espesamiento lleva a un producto endurecedor completamente insoluble y que por lo tanto no puede usarse. En el estado de la técnica se describen diferentes procedimientos para la estabilización de compuestos de aziridina.

15 El documento US 3.671.256 describe el uso de unidades de aziridina en la cadena lateral de endurecedores poliméricos, estabilizándose las unidades de aziridina mediante dilución en disolventes no reactivos adecuados.

20 El documento US 4.960.687 describe un procedimiento para la producción de una capa de soporte para una película fotográfica. En este procedimiento se usa, entre otros, un compuesto que contiene aziridina como componente endurecedor. Debido a la baja estabilidad de este compuesto de aziridina, éste debe estabilizarse mediante el ajuste de un valor de pH entre 9,0 y 11,5 en un sistema acuoso.

25 El documento JP 59221321 da a conocer un procedimiento para la conformación de resinas a base de poliisocianurato resistentes al calor, en el que se usan dos componentes. El primer componente comprende una mezcla líquida de un prepolímero, que contiene poliisocianatos orgánicos y/o grupos isocianato y un compuesto epoxídico. El segundo componente comprende una mezcla líquida de un compuesto de aziridina y una amina terciaria, y dado el caso un compuesto, que contiene hidrógenos activos y/o un compuesto, que presenta hidrógenos inertes.

30 El documento JP 51009434 da a conocer un procedimiento para acelerar el proceso de endurecimiento de una película, en el que se usa una composición acuosa que contiene gelatina con un endurecedor orgánico seleccionado del grupo que consiste en (1) endurecedores con halógenos activos, (2) endurecedores del tipo olefina, (3) endurecedores de tipo epóxido y (4) endurecedores de tipo aziridina. Además de los endurecedores mencionados, la composición contiene, de acuerdo con este documento, álcalis solubles en agua, sales alcalinas y aminas primarias a terciarias.

35 El documento US 4.025.503 se refiere a un procedimiento para la transesterificación de ésteres de metil-, etil- o propilaziridina con alcoholes superiores, por ejemplo la transesterificación de éster de ácido aziridinpropiónico con polietilenglicol éter. La transesterificación se lleva a cabo a este respecto en presencia de hidrocarburos de parafina y una amina terciaria, por ejemplo DABCO, como catalizador.

40 En estos procedimientos de estabilización de compuestos de aziridina es desventajoso que el usuario, en el caso del uso de compuestos que contienen aziridina, esté vinculado o bien a un disolvente determinado o también al uso de soluciones acuosas con determinados valores de pH. En particular el uso de soluciones acuosas de composiciones que contienen aziridina, puede llevar a dificultades, dado que algunos compuestos que contienen aziridina presentan en presencia de agua sólo una durabilidad limitada.

45 El objetivo de la presente invención consiste por lo tanto en proporcionar una composición que contiene aziridina, no acuosa, en la que la unidad de aziridina se establezca sin las desventajas mencionadas. Así mismo, se proporcionará un procedimiento para la preparación de esta composición que contiene aziridina.

Según la invención se descubrió que 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano actúa de manera estabilizante sobre compuestos de aziridina polifuncionales.

50 Es por lo tanto objetivo de la presente invención un procedimiento para la preparación de una composición que contiene al menos un compuesto de aziridina polifuncional, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y un disolvente polar, no reactivo, seleccionado de diacetonalcohol o N-metil-pirrolidina, ascendiendo el contenido de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano a del 0,1 al 10 % en peso, en cada caso con respecto a la composición, caracterizado por las siguientes etapas de procedimiento:

(a) provisión de una mezcla de etilenimina dado el caso sustituida y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano;

(b) adición de al menos un alcohol polihidroxilado esterificado con ácidos carboxílicos con α,β -insaturados y/o

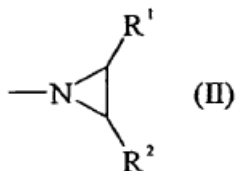
de al menos un poliisocianato,

el uso de una composición, que contiene al menos un compuesto de aziridina polifuncional, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y un disolvente polar, no reactivo, seleccionado de diacetonalcohol o N-metil-pirrolidinona, con un contenido de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano del 0,1 al 10 % en peso, en cada caso con respecto a la composición, como componente endurecedor para formulaciones en el sector del tratamiento del cuero, de los recubrimientos, de la impresión textil y de las lacas, así como agente para el tratamiento del cuero, agente para recubrimiento, agente para impresión textil o laca, que contiene una composición, que contiene al menos un compuesto de aziridina polifuncional, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y un disolvente polar, no reactivo, seleccionado de diacetonalcohol o N-metil-pirrolidinona, con un contenido de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano del 0,1 al 10 % en peso, en cada caso con respecto a la composición como componente endurecedor.

1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (I), denominado DABCO, es una trietilendiamina bicíclica, que puede prepararse mediante calentamiento de N-hidroxietilpiperazina, y se usa principalmente como catalizador en la espumación de poliuretano y en la esterificación.



La composición de acuerdo con la invención contiene al menos un compuesto de aziridina polifuncional con al menos dos unidades estructurales de fórmula general (II),



en la que R¹ y R², independientemente entre sí, significan en cada caso un átomo de hidrógeno o un resto alquilo, alqueniilo, arilo o aralquilo dado el caso funcionalizado.

El contenido de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano en la composición de acuerdo con la invención asciende a del 0,1 al 10 % en peso, en particular del 0,3 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 2,5 % en peso, en cada caso con respecto a la composición.

El compuesto de aziridina polifuncional, que está contenido de la composición de acuerdo con la invención, puede seleccionarse preferentemente del grupo que consiste en los productos de adición de Michael de etilenimina dado el caso sustituida a ésteres de alcoholes polihidroxilados con ácidos carboxílicos α,β -insaturados y los productos de adición de etilenimina dado el caso sustituida a poliisocianatos.

Componentes de alcohol adecuados son por ejemplo trimetilolpropano, neopentilglicol, glicerol, pentaeritritol, 4,4'-isopropilidendifenol y 4,4'-metilendifenol. Como ácidos carboxílicos α,β -insaturados se tienen en cuenta por ejemplo ácido acrílico y metacrílico, ácido crotónico y ácido cinámico.

De manera especialmente preferente la composición de acuerdo con la invención contiene ésteres de ácido acrílico.

Los alcoholes polihidroxilados correspondientes de los ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados pueden ser dado el caso alcoholes que se han prolongado una vez o varias veces, en sus funcionalidades OH parcial o completamente con óxidos de alquileo. En este sentido, puede tratarse por ejemplo de los alcoholes mencionados anteriormente prolongados una o varias veces con óxidos de alquileo. A este respecto se remite también al documento US 4.605.698. Óxidos de alquileo especialmente adecuados de acuerdo con la invención son óxido de etileno y óxido de propileno.

Ejemplos de aziridinas adecuadas de acuerdo con la invención son trimetilolpropanotris-(beta-aziridino)-propionato, neopentilglicoldi-(beta-aziridino)-propionato, gliceroltris-(beta-aziridino)-propionato, pentaeritritoltetra-(beta-aziridino)-propionato, 4,4'-isopropilidendifenoldi-(beta-aziridino)-propionato, 4,4'-metilendifenoldi-(beta-aziridino)-propionato, 1,6-hexametilen-di-(N,N-etilenurea), 4,4'-metilen-bis-(fenil-N,N-etilenurea), 1,3,5-tris-(ω -hexametilen-N,N-etilenurea)-biuret y mezclas de los mismos. Los compuestos de aziridina polifuncionales pueden estar sustituidos dado el caso en sus unidades de aziridina.

La composición de acuerdo con la invención comprende adicionalmente un disolvente polar, no reactivo, que puede presentar una o varias de las siguientes características: orgánico, miscible acuoso, no tóxico y económico. De acuerdo con la invención, como disolvente polar, no reactivo, está presente diacetonalcohol o N-metilpirrolidinona. El

contenido de disolvente en la composición de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 1 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 40 % en peso, en particular del 3 al 30 % en peso, en especial del 4 al 20 % en peso, en cada caso con respecto a la composición.

5 El éster añadido en b) es un alcohol esterificado varias veces con ácidos carboxílicos α,β -insaturados. El alcohol se selecciona preferentemente del grupo que consiste en trimetilolpropano, neopentilglicol, glicerol, pentaeritritol, 4,4'-isopropilidendifenol y 4,4'-metilendifenol. Como ácidos carboxílicos α,β -insaturados se tienen en cuenta por ejemplo ácido acrílico y metacrílico, ácido crotónico y ácido cinámico.

De manera especialmente preferente se usan ésteres de ácido acrílico en la composición de acuerdo con la invención.

10 El alcohol puede estar prolongado una vez o varias veces dado el caso en sus funcionalidades OH parcial o completamente con unidades de óxido de alquileo. De acuerdo con la invención son especialmente adecuados para ello óxido de etileno y óxido de propileno.

El poliisocianato se selecciona preferentemente del grupo que consiste en hexametildiisocianato, 4,4'-metilen-bis-(fenilisocianato) y 1,3,5-tris(ω -hexameteniso-cianato)-biuret.

15 Así mismo, la presente invención se refiere al uso de la composición de acuerdo con la invención como componente endurecedor para formulaciones en el sector del tratamiento del cuero, de los recubrimientos, de la impresión textil y de las lacas, pudiendo usarse las lacas en particular en el sector de la señalización de carreteras y de las pinturas. Las composiciones de acuerdo con la invención aumentan a este respecto la resistencia al agua de las lacas.

20 Así mismo, la presente invención se refiere a agentes para el tratamiento del cuero, agentes para recubrimiento, agentes para impresión textil o lacas, que contienen la composición de acuerdo con la invención como componente endurecedor. A este respecto, las lacas, que contienen las composiciones de acuerdo con la invención, sirven preferentemente para la señalización de carreteras o como pinturas.

Los agentes para el tratamiento del cuero son preferentemente acuosos.

25 El porcentaje en composición de acuerdo con la invención en los agentes para el tratamiento del cuero asciende preferentemente a del 0 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 4 % en peso, en particular del 0,2 al 3 % en peso, en especial del 0,3 al 2 % en peso, en cada caso con respecto al agente para el tratamiento del cuero.

30 Los agentes para el tratamiento del cuero pueden presentar dado el caso otros aditivos habituales para formulaciones de cuero. Ejemplos de ellos son pigmentos de color, agentes de relleno, aglutinantes, imprimaciones, aderezos (mate), ceras, agentes de agarre, antiespumantes, agentes de nivelación y colorantes.

El porcentaje de aditivos en estos agentes para el tratamiento del cuero asciende preferentemente a del 0 al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 65 % en peso, en particular del 20 al 60 % en peso, en especial del 25 al 55 % en peso, en cada caso con respecto al agente para el tratamiento del cuero.

La presente invención muestra una serie de ventajas con respecto al estado de la técnica.

35 De acuerdo con la invención tiene lugar la estabilización de los compuestos de aziridina polifuncionales mediante 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano. No es necesario un ajuste de un valor de pH determinado, lo que dado el caso es incompatible con determinadas aplicaciones de los compuestos de aziridina polifuncionales. Las composiciones de acuerdo con la invención resultantes son estables en almacenamiento, de color amarillo claro y pueden procesarse muy adecuadamente. Pueden diluirse adecuadamente con agua y presentan un tiempo de procesamiento relativamente largo.

40 La presente invención se explica en detalle por medio de los siguientes ejemplos de realización.

Ejemplos de realización:

Todos los datos de cantidades en los ejemplos de realización están indicados en partes en peso.

a) Viscosidad y capacidad de dilución en agua

45 Las formulaciones de acuerdo con la invención se preparan mediante reacción de etilenimina y trimetilolpropanotrisacrilato. A este respecto se añade 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano antes de la síntesis del compuesto de aziridina a la etilenimina. Sólo después tiene lugar la adición del acrilato.

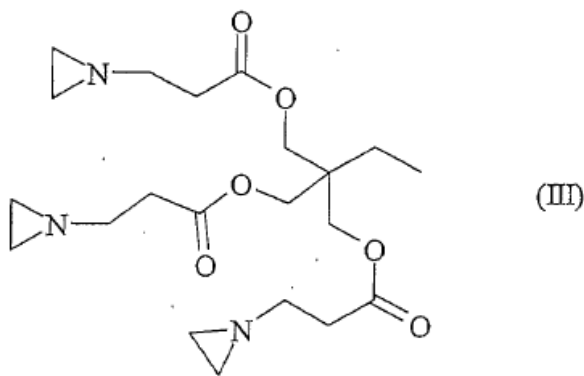
La viscosidad de las muestras se midió según Brookfield a 23 °C. La capacidad de dilución en agua, (homogeneidad, procesabilidad), se evaluó con notas escolares.

50

Se prepararon las siguientes formulaciones

- A1 (de acuerdo con la invención): 0,2 partes de (III), 8,2 partes de N-metilpirrolidona (NMP), 1,6 partes de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano
 A2 (de acuerdo con la invención): 90,2 partes de (III), 8,2 partes de diacetonalcohol, 1,6 partes de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano
 B (ejemplo comparativo): 100 partes (III) C (ejemplo comparativo): 91,8 partes de (III), 8,2 partes de diacetonalcohol
 D (ejemplo comparativo): 98,4 partes de (III), 1,6 partes de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano
 E (estado de la técnica): 99,0 partes de (III), 1,0 partes de tetrametiletilendiamina (TMEDA)

10 con



Trimetilolpropanotrís-(beta-aziridino)-propionato

Tiempo de almacenamiento	4 semanas	8 semanas	12 semanas
Muestra	Viscosidad [mPa·s] / Capacidad de dilución en agua	Viscosidad [mPa·s] / Capacidad de dilución en agua	Viscosidad [mPa·s] / Capacidad de dilución en agua
A1, TA	190 / 1	210 / 1	260 / 1
A1, 50 °C	320 / 1	420 / 1	500 / 2
A2, TA	260 / 1	270 / 1	270 / 1
A2, 50 °C	300 / 1	300 / 1	300 / 1
B, TA	580 / 3	n.m.	n.m.
B, 50 °C	1950 / 5	n.m.	n.m.
C, TA	320 / 1	510 / 2	610 / 3
C, 50 °C	1360 / 4	n.m.	n.m.
D, TA	530 / 3	590 / 3	650 / 3
D, 50 °C	1020 / 4	1450 / 4	1620 / 4
E, TA	410 / 3	440 / 3	440 / 3
R, 50 °C	800 / 4	1480 / 4	n.m.
n.m.: no medible (muestra espesada)			

15 Las composiciones de acuerdo con la invención presentan una mayor estabilidad en almacenamiento, una menor viscosidad y una mejor capacidad de dilución en agua.

b) Tendencia al amarilleo

20 Los compuestos de aziridina polifuncionales se usan como componentes en formulaciones, que se usan en el tratamiento o el afinado del cuero. Un efecto indeseado de los endurecedores de aziridina es el amarilleo más intenso de los cueros tratados. La nueva formulación con 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano muestra una tendencia al amarilleo claramente menor con respecto al estado de la técnica.

Para la determinación de la tendencia al amarilleo se produjo en primer lugar una superficie normalizada (lámina de aluminio con fondo blanco) y se trató la misma con una formulación de afinado de superficies típica (mezcla madre superior). Después de un almacenamiento definido se mide el amarilleo.

Mezcla madre para la imprimación de la lámina de aluminio:

Astacin Finish PF	400 partes
Lepton blanco N	100 partes
Agua desionizada	200 partes,

se pulveriza hasta la cubrición (15 g/DIN A4), entonces se seca a 80 °C.

Mezcla madre de las formulaciones para tratamiento del cuero (mezcla madre superior):

	1	2	3
	500	500	500
Agua desionizada	460	450	450
Espesante 6	40	40	40
Muestra E (estado de la técnica)		10	
Muestra A2 (de acuerdo con la invención)			10

5

Espesante 6 = espesante asociativo de poliuretano comercial, por ejemplo: mezcla 50 : 50 de Collacral® PU85 y Solvenon®DPM.

Aplicación sobre lámina de aluminio con imprimación blanca

Cantidad de aplicación: 20 g/Qfs = 20 g/m²

10

Ensayos: almacenamiento en calor y cantidad de amarilleo con el programa BCS-Win

La base de la medición es el sistema colorimétrico de Cielab, que se describe en la norma DIN 5033 (hoja 1-9). La medición tiene lugar en particular para la "determinación colorimétrica de espacios de color en colores de cuerpo de acuerdo con la fórmula de CIELab" de acuerdo con la norma DIN 6174 con

dE = diferencia de color total y

db = diferencia de color en la dirección del eje del amarillo.

15

		1	2	3
4 h, 140 °C	dE	0,42	0,42	0,24
	db	-0,09	0,34	0,1
6 d, 100 °C	dE	0,31	1,7	0,72
	db	0,11	1,58	0,66

20

Con la formulación A2 de acuerdo con la invención puede reducirse el amarilleo por calor (dE variación de color total, db porcentaje de amarillo según CIELab) hasta valores de menos de la mitad de grandes que en el caso de las formulaciones del estado de la técnica.

c) Efecto de agente reticulante

Para determinar el efecto de agente reticulante se mezclaron mezclas de aglutinante habituales para el tratamiento del cuero con las cantidades normales de endurecedor, se acabaron piezas de cuero y se sometieron a ensayo con respecto al endurecimiento, en especial solidez al frote en mojado:

25

Acabado sobre cuero de empella no teñido

Mezclas madre

Número de ensayo	1a	1b	
Agua	400	400	Nota: Preparación de pigmento de negro de humo de acuerdo con el documento DE 41 42 240
Muestra E (estado de la técnica)	6		
Muestra A1 (de acuerdo con la invención)		6	
Lepton negro N	100	100	Nota: aglutinante de acrilato de acuerdo con el documento DE 33 44 354
Corial Microbinder AM	300	300	

Agua y la "muestra" se mezclan previamente en cada caso y se añaden a una mezcla de Microbinder AM y Lepton negro, entonces tuvieron lugar dos pulverizaciones en húmedo en cruz (aplicación con pistola pulverizadora,

ES 2 533 540 T3

corresponde a la aplicación de cuatro veces (dos veces de arriba abajo y dos veces de izquierda a derecha) (aproximadamente 15 g/DIN A4), entonces un secado en el canal de secado 3X. A continuación se plancharon las muestras a 70 °C / (5 MPa) 50 bar durante 3 segundos. A continuación tuvo lugar una segunda aplicación de pulverización con posterior secado (sin planchado).

- 5 Las muestras se almacenaron a la temperatura de la sala durante 2 h y entonces se examinaron inmediatamente con respecto a la solidez al frote en mojado (valor límite = 60 ciclos de frotado sin daño)

Solidez al frote en mojado 60x, Daño	0	0
--------------------------------------	---	---

- 10 Evaluación/daño: 0 = ninguno, g = poco, d = claro, s = intenso, ss = muy intenso. Con la formulación A1 de acuerdo con la invención se consigue el mismo efecto técnico de aplicación que en el estado de la técnica (a pesar del mayor contenido de estabilizador). El contenido de estabilizador elevado no lleva a un efecto reducido o retardado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de una composición que contiene al menos un compuesto de aziridina polifuncional, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y un disolvente polar, no reactivo, seleccionado de diacetonalcohol o N-metil-pirrolidinona, ascendiendo el contenido de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano a del 0,1 al 10 % en peso, en cada caso con respecto a la composición, **caracterizado por** las siguientes etapas de procedimiento:
- (a) provisión de una mezcla de etilenimina dado el caso sustituida y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano;
 - (b) adición de al menos un alcohol polihidroxiado esterificado con ácidos carboxílicos α,β -insaturados y/o de al menos un poliisocianato.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el alcohol se selecciona del grupo que consiste en trimetilolpropano, neopentilglicol, glicerol, pentaeritritol, 4,4'-isopropilidendifenol y 4,4'-metilendifenol.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el ácido carboxílico α,β -insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico y metacrílico, ácido crotonico y ácido cinámico.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el poliisocianato se selecciona del grupo que consiste en hexametilendiisocianato, 4,4'-metilen-bis-(fenilisocianato) y 1,3,5-tris(ω -hexametilendisocianato)-biuret.
- 20 5. Uso de una composición, que contiene al menos un compuesto de aziridina polifuncional, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y un disolvente polar, no reactivo, seleccionado de diacetonalcohol o N-metilpirrolidinona, con un contenido de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano del 0,1 al 10 % en peso, en cada caso con respecto a la composición, como componente endurecedor para formulaciones en el sector del tratamiento del cuero, de los recubrimientos, de la impresión textil y de las lacas.
- 25 6. Agente para el tratamiento del cuero, agente para recubrimiento, agente para impresión textil o laca, que contienen una composición que contiene al menos un compuesto de aziridina polifuncional, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y un disolvente polar, no reactivo, seleccionado de diacetonalcohol o N-metil-pirrolidinona, con un contenido de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano del 0,1 al 10 % en peso, en cada caso con respecto a la composición, como componente endurecedor.