(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 541 410**

(51) Int. Cl.:
C08K 5/29 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2012** **E 12170771 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015** **EP 2671912**

(54) Título: **Procedimiento para la estabilización de polímeros que contienen grupos éster**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2015

(73) Titular/es:

RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH (100.0%)
Düsseldorfer Strasse 23-27
68219 Mannheim, DE

(72) Inventor/es:

LAUFER, WILHELM y
ECKERT, ARMIN

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 541 410 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

Procedimiento para la estabilización de polímeros que contienen grupos éster

La invención se refiere a procedimientos para la estabilización de polímeros que contienen grupos éster, en los que se añaden carbodiimidas aromáticas monoméricas dosificadas de manera líquida durante su preparación y/o procesamiento.

Las carbodiimidas han dado buen resultado en muchas aplicaciones, por ejemplo como agente protector frente a la hidrólisis para termoplásticos, polioles, poliuretanos etc.

Preferentemente se usan para ello carbodiimidas estéricamente impedidas. Se conoce en este contexto sobre todo 2,6-diisopropilfenil-carbodiimida (Stabaxol® I de Rhein Chemie Rheinau GmbH).

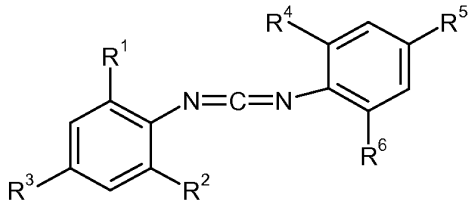
Las carbodiimidas conocidas para este fin en el estado de la técnica tienen sin embargo los inconvenientes de ser volátiles incluso a temperaturas bajas. Éstas no son estables térmicamente y muestran en forma de polvo una tendencia fuerte al bloqueo. Usadas como estabilizador en sistemas poliméricos, éstas tienen el inconveniente de que no pueden fluir y así no pueden fundirse hasta antes de la aplicación y sólo entonces pueden dosificarse.

Por tanto existe una necesidad de carbodiimidas estéricamente impedidas que puedan usarse para este fin y que no presenten los inconvenientes mencionados anteriormente.

Por tanto era objetivo de la presente invención la facilitación de un procedimiento para la estabilización de polímeros que contienen grupos éster, en el que los estabilizadores fueran estables frente a la temperatura y en almacenamiento, se encontraran muy fluidos ya a temperatura ambiente, pudieran prepararse fácilmente y pudieran aplicarse en forma líquida.

Sorprendentemente, este objetivo pudo conseguirse mediante el uso de determinadas carbodiimidas monoméricas.

Por tanto es objeto de la presente invención un procedimiento para la estabilización de polímeros que contienen grupos éster, en el que se añaden carbodiimidas de fórmula (I)



(I),

en la que R^1, R^2, R^4 y R^6 independientemente entre sí son alquilo C_3-C_6,
y R^3 y R^5 independientemente entre sí significan alquilo C_1-C_3, dosificadas de manera líquida en procesos continuos o discontinuos para su preparación y/o procesamiento.

Los restos alquilo C_3-C_6 pueden ser lineales y/o ramificados. Preferentemente, éstos son ramificados.

En las carbodiimidas de fórmula (I) usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención, los restos R^1 a R^6 son preferentemente iguales.

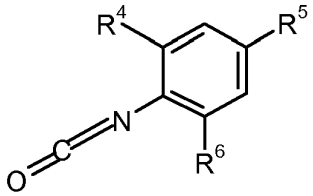
En otra forma de realización preferente de la invención, los restos R^1 a R^6 corresponden a isopropilo.

Las carbodiimidas son líquidas a temperatura ambiente y tienen a 25 ºC preferentemente viscosidades inferiores a 2000 mPas, de manera especialmente preferente inferiores a 1000 mPas.

El contexto de la invención comprende todas las definiciones de restos, los índices, los parámetros y las explicaciones entre sí citados anteriormente y expuestos a continuación generales o mencionados en intervalos preferentes, o sea también entre los respectivos intervalos e intervalos preferentes en cualquier combinación.

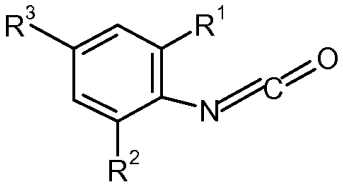
Los compuestos de fórmula (I) son estables en almacenamiento, líquidos a temperatura ambiente y se caracterizan por una excelente capacidad de dosificación.

Estas carbodiimidas pueden prepararse mediante la carbodiimidación de bencenoisocianatos trisustituidos de fórmula (II)



(II)

y



(III)

en la que R^1, R^2, R^4 y R^6 independientemente entre sí son alquilo C_3-C_6

y R^3 y R^5 independientemente entre sí corresponden a alquilo C_1-C_3,

con separación de dióxido de carbono a temperaturas de 40 ºC a 200 ºC en presencia de catalizadores y eventualmente disolventes.

En el caso de los bencenoisocianatos trisustituidos se trata preferentemente de 2,4,6-triisopropilfenilisocianato, 2,6-diisopropil-4-etilfenilisocianato y 2,6-diisopropil-4-metilfenilisocianato. Las bencenoaminas trisustituidas necesarias para su preparación pueden prepararse (tal como se conoce por el experto) a través de una alquilación de Friedel-Crafts de anilina con el correspondiente alqueno, haloalcano, haloalquenbenceno y/o halocicloalcano.

A continuación se hacen reaccionar éstas con fosgeno para dar el correspondiente bencenoisocianato trisustituido.

La carbodiimidación se realiza a este respecto preferentemente de acuerdo con el procedimiento descrito en Angew. Chem. 93, pág. 855 - 866 (1981) o el documento DE-A-11 30 594 o Tetrahedron Letters 48 (2007), pág. 6002 - 6004.

Como catalizadores para la preparación de los compuestos de fórmula (I) se prefieren en una forma de realización de la invención bases fuertes o compuestos de fósforo. Preferentemente se usan óxidos de fosfoleno, fosfolidinas u óxidos de fosfolino así como los correspondientes sulfuros. Además pueden usarse como catalizadores aminas terciaras, compuestos metálicos que reaccionan de manera básica, óxidos o hidróxidos, alcoholatos o fenolatos alcalinos, alcalinotérreos, sales metálicas de ácidos carboxílicos y compuestos organometálicos no básicos.

La carbodiimidación puede realizarse tanto en sustancia como en un disolvente. Igualmente es posible iniciar la carbodiimidación en primer lugar en sustancia y a continuación completarla tras la adición de un disolvente. Como disolvente pueden usarse por ejemplo naftas, benceno y/o alquilbencenos.

Preferentemente se purifican las carbodiimidas que van a usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención antes de su uso. La purificación de los productos brutos puede realizarse tanto de manera destilativa o por medio de extracción. Como disolventes adecuados para la purificación pueden usarse por ejemplo alcoholes, cetonas, éteres o ésteres.

Igualmente es posible también la preparación de las carbodiimidas que van a usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención a partir de las anilinas trisustituidas mediante reacción con CS_2 para dar el derivado de tiourea y reacción posterior en soluciones básicas de hipoclorito para dar la carbodiimida o según el procedimiento descrito en el documento EP 0597382A.

La dosificación líquida en el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en máquinas de procesamiento que trabajan de manera discontinua o continua, preferentemente en máquinas de procesamiento que trabajan de manera continua, tales como por ejemplo prensas extrusoras de un solo husillo, de doble husillo y de varios husillos, co-amasadoras que trabajan de manera continua (tipo Buss) y/o amasadoras que trabajan de manera discontinua, por ejemplo tipo Banbury y otras unidades habituales en la industria de polímeros. Ésta puede realizarse justo al inicio o en el transcurso de la preparación de los polímeros que contienen grupos éster o justo al inicio o en el transcurso del procesamiento, por ejemplo para dar monofilamentos o para dar granulado de polímero.

Por dosificado de manera líquida en el sentido de la invención se entiende que las carbodiimidas de fórmula (I)

mencionadas anteriormente se dosifican en forma líquida gravimétrica o volumétricamente a las máquinas de procesamiento que trabajan de manera continua o discontinua. Para posibilitar esto, las carbodiimidas de acuerdo con la invención deben ser líquidas y de baja viscosidad durante la dosificación, en particular a temperatura ambiente, tal como es habitual en el procesamiento de polímeros. Para la dosificación líquida en procesos de procesamiento se usan las unidades de dosificación habituales en la tecnología de preparación de mezcla de termoplásticos, que trabajan de manera continua. Éstas pueden calentarse. Preferentemente, éstas no pueden calentarse.

Igualmente es posible también el uso de mezclas líquidas de carbodiimidas de fórmula (I) en combinación con otras carbodiimidas poliméricas y/o monoméricas exigentes estéricamente, tales como por ejemplo carbodiimida polimérica a base de tetrametilxililendiisocianato y/o (bis-2,6-diisopropilfenil-carbodiimida).

El término proceso continuo significa en el sentido de la invención que todas las partes constituyentes de la formulación, incluyendo la carbodiimida líquida, presentan en cualquier momento de la dosificación y procesamiento la proporción en masa prescrita en la formulación.

El término proceso discontinuo significa en el sentido de la invención todas las partes constituyentes de la formulación, incluyendo la carbodiimida líquida, presentan al final de la dosificación la proporción en masa prescrita en la formulación.

La proporción de cantidad de la carbodiimida depende de la aplicación posterior y asciende preferentemente a del 0,1 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 3 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 1-2 % en peso.

La dosificación líquida de la carbodiimida se realiza preferentemente a temperaturas de 5 ºC a 120 ºC, preferentemente a de 5 ºC a 40 ºC, de manera especialmente preferente a de 10 ºC a 35 ºC.

En el caso de los polímeros que contienen grupos éster se trata preferentemente de poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poliuretanos termoplásticos (TPU), copoliésteres, tales como el poliéster modificado de ciclohexanodiol y ácido tereftálico (PCTA), elastómeros de poliésteres termoplásticos (TPE E), poli(ácido láctico) (PLA) y/o derivados de PLA, polihidroxialcanoatos (PHA), plásticos a base de almidón y/o poliamidas (PA), tales como por ejemplo poliamida 6, 6.6, 6.10, 612. 10, 11, 12, o en combinaciones, tales como por ejemplo combinaciones PA/PET o PHA/PLA. Según esto se trata de polímeros que pueden obtenerse comercialmente.

Como ejemplos para la preparación de los polímeros que contienen grupos éster y su procesamiento pueden mencionarse por un lado poliuretanos termoplásticos (TPU). Éstos se policondensan durante el procesamiento. Para ello se alimentan todas las sustancias brutas y aditivos en forma líquida y/o sólida al mismo tiempo a la prensa extrusora de preparación de mezcla de manera continua. En la prensa extrusora de preparación de mezcla se realiza el mezclado y la poliadición para obtener el termoplástico acabado, polimérico, con aditivos, TPU.

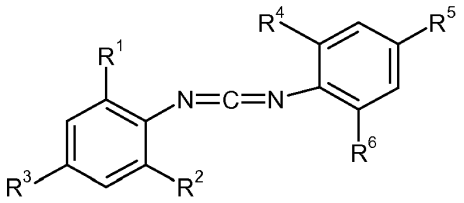
Por otro lado puede mencionarse poli(tereftalato de etileno) (PET) que experimenta su aditivación sólo tras realizar la poliadición, mediante dosificación continua de carbodiimidas líquidas al PET fundido en la prensa extrusora de preparación de mezcla por medio de unidades de dosificación continuas.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite sobre todo la estabilización frente a la hidrólisis para polímeros del tipo poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poliuretanos termoplásticos (TPU), copoliésteres, elastómeros de poliésteres termoplásticos (TPE E), poli(ácido láctico) (PLA) y/o derivados de PLA, polihidroxialcanoatos (PHA), plásticos a base de almidón y/o poliamidas (PA) o sus combinaciones.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación de la invención, sin que a este respecto actúen de manera limitativa.

Ejemplos de realización

Se sometió a prueba una carbodiimida polimérica líquida a base de tetrametilxililendiisocianato, que puede obtenerse con la denominación Stabaxol® P 200 así como una carbodiimida monomérica (bis-2,6-diisopropilfenil-carbodiimida), que puede obtenerse con la denominación Stabaxol® I de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH en comparación con la carbodiimida monomérica líquida (CDII) de acuerdo con la invención de fórmula



en la que los restos R^1 a R^6 corresponden a isopropilo, en poliesterpoliol del tipo Desmophen® 2001 KS de la empresa Bayer MaterialScience AG.

Preparación de la carbodiimida usada de acuerdo con la invención

En un matraz de cuello esmerilado y fondo plano de 500 ml calentado y relleno con nitrógeno se dispusieron con corriente de nitrógeno 400 g de 2,4,6-triisopropilfenilisocianato y se calentaron hasta 140 ºC. Tras la adición de 400 mg de óxido de 1-metil-fosfoleno se calentó la mezcla de reacción en el intervalo de 5 horas hasta 160 ºC. A continuación se hizo reaccionar posteriormente a 160 ºC hasta que se había conseguido un contenido en NCO de < 1 % (corresponde a > 95 % de conversión). El producto bruto así obtenido se purificó por medio de destilación. El producto obtenido era un líquido amarillo claro con la viscosidad de 700 mPas a 25 ºC.

Estabilidad térmica

Para el estudio de la estabilidad térmica se realizaron análisis termogravimétricos con un dispositivo de medición TGA de la empresa Mettler Toledo (TGA851). Para ello se analizaron en cada caso 10 - 15 mg de muestra con nitrógeno con un programa de temperatura de 30 ºC a 600 ºC a una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min. Se valoró la temperatura en ºC al conseguir una pérdida de peso del 5 % [T(5 %)].

Los resultados se representan en la tabla 1:

Carbodiimida	T(5 %) **de carbodiimida [ºC]**
Stabaxol® I (V)	**200**
Stabaxol® P 200 (V)	**270**
CDI I (erf)	**260**
V = ejemplo comparativo, erf = de acuerdo con la invención	

Reducción del índice de acidez en poliesterpoliol

Tal como se sabe, puede someterse a prueba la acción de un agente protector frente a la hidrólisis a base de carbodiimidas estéricamente impedidas en poliesterpolioles líquidos por medio de reducción de la acidez.

La reducción del índice de acidez se sometió a prueba con el uso de CDI I en comparación con el Stabaxol® I y Stabaxol® P 200 mencionados anteriormente en el poliesterpoliol Desmophen® 2001 KS de Bayer MaterialScience AG.

Para ello se introdujo mediante agitación a 80 ºC el 1 % en peso de las carbodiimidas mencionadas anteriormente en poliesterpoliol con un índice de acidez medido de aproximadamente 0,9 mg de KOH/g y se midió regularmente el índice de acidez.

Los resultados se representan en la tabla 2:

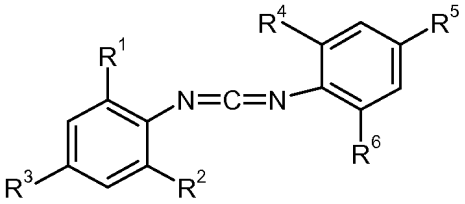
Carbodiimida en Desmophen® 2001 KS	**Índice de acidez [mg de KOH/g] tras 0 min**	**Índice de acidez [mg de KOH/g] tras 30 min**	**Índice de acidez [mg de KOH/g] tras 60 min**	**Índice de acidez [mg de KOH/g] tras 120 min**	**Índice de acidez [mg de KOH/g] tras 240 min**	**Índice de acidez [mg de KOH/g] tras 480 min**
CDI I (erf)	0,86	0,51	0,27	0,09	0,00	
Stabaxol® I (V)	0,92	0,67	0,45	0,26	0,12	0,04
Stabaxol® P 200 (V)	0,87	0,69	0,55	0,42	0,35	0,28
V = ejemplo comparativo, erf = de acuerdo con la invención						

Los resultados en la tabla 1 y 2 muestran que el procedimiento de acuerdo con la invención con el uso de

carbodiimidas monoméricas líquidas, además de grandes ventajas en la manipulación también conduce a una reducción del índice de acidez muy rápida con al mismo tiempo estabilidad térmica muy buena.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la estabilización de polímeros que contienen grupos éster, **caracterizado por que** se añaden carbodiimidas de fórmula (I)



(I),

en la que R^1, R^2, R^4 y R^6 independientemente entre sí son alquilo C_3-C_6 y R^3 y R^5 independientemente entre sí corresponden a alquilo C_1-C_3, en forma líquida (dosificadas de manera líquida) en procesos continuos o discontinuos para su preparación y/o procesamiento.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** los restos R^1 a R^6 dentro de la molécula son iguales.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** los restos R^1 a R^6 son isopropilo.

4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la adición de la carbodiimida líquida se realiza a temperaturas de 10 - 35 ºC.

5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** en el caso de los polímeros se trata de poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poliuretanos termoplásticos (TPU), copoliésteres, elastómeros de poliésteres termoplásticos (TPE E), poli(ácido láctico) (PLA) y/o derivados de PLA, polihidroxialcanoatos (PHA), plásticos a base de almidón y/o poliamidas (PA) o sus combinaciones.