

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 003**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/02** (2006.01)

**C08G 18/28** (2006.01)

**C08G 18/79** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2011 PCT/EP2011/054742**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2011 WO11120928**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2011 E 11710227 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 2552982**

54 Título: **Procedimiento de carbodiimidación**

30 Prioridad:

**01.04.2010 EP 10158927**

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

**06.02.2017**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**AVTOMONOV, EVGENY;  
KRAUS, HARALD;  
DÖRR, SEBASTIAN;  
ACHTEN, DIRK y  
BÜCHNER, JÖRG**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 600 003 T3

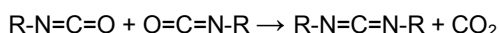
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 de carbodiimidación

La presente invención se refiere a policarbodiimidias y a un procedimiento para su producción, en particular a dispersiones acuosas que contienen policarbodiimidias hidrofílicas, a los procedimientos para producir las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención, su uso como constituyente de aglutinantes en adhesivos, lacas, pinturas, compuestos de revestimiento de papel o en fibras no tejidas y artículos o materiales compuestos fabricados, por ejemplo, a partir de madera, metal, textiles, cuero y/o plástico, que se tratan con la dispersión acuosa de acuerdo con la invención.

Considerado de forma general, se pueden obtener grupos carbodiimida de manera directa a partir de dos grupos isocianato mediante la eliminación del dióxido de carbono:



Partiendo de los isocianatos, es por tanto posible obtener compuestos oligómeros que tienen una pluralidad de grupos carbodiimida y opcionalmente grupos isocianato, en particular grupos isocianato terminales, denominados de esta manera policarbodiimidias. Los grupos isocianato que quedan se pueden hacer reaccionar adicionalmente, por ejemplo con alcoholes, tioles, aminas primarias o secundarias para formar grupos uretano, tiouretano o urea. Además de los grupos isocianato libres, las polidicarbodiimidias pueden contener también sus productos de reacción anteriormente mencionados.

Se conoce per se la producción de policarbodiimidias a partir de diisocianatos, y se describe por ejemplo en los documentos US-A 2 840 589, US-A 2 853 473, US-A 2 941 966 y EP-A 628541. Una característica común de todos los procedimientos habituales actuales es que los compuestos de fósforo se utilizan como catalizadores (catalizadores de carbodiimidación), tales como diversos óxidos de fosfoleno, por ejemplo 1-metil-2 (y/o 3)-fosfoleno-1-óxido, 3-metil-2 (y/o 3)-fosfoleno-1-óxido, 1-fenil-2(y/o 3)-fosfoleno-1-óxido, 1-fenil-3-metil-2 (y/o 3)-fosfoleno-1-óxido y óxido de 1-etil-2(y/o 3)-fosfoleno. Estos catalizadores usualmente permanecen en los productos. Las policarbodiimidias también se pueden producir especialmente bien y exentas de subproductos mediante catálisis de acuerdo con los documentos DE-A 2 504 400 and DE-A 2 552 350. En este caso, los óxidos de fosfoleno se introducen en una matriz que es insoluble en carbodiimida y, tras la carbodiimidación, se eliminan de la mezcla de reacción. El documento EP-A 609698 divulga un procedimiento para producir carbodiimidias, en el que se introduce CO<sub>2</sub> en la mezcla de reacción para eliminar el catalizador del producto. La carbodiimidación de los diisocianatos en presencia de catalizadores tales como óxido de fosfoleno es ya bien conocida. Se sabe también que los isocianatos aromáticos se pueden convertir en carbodiimidias en condiciones de reacción mucho más suaves y con cantidades más pequeñas de catalizador de óxido de fosfoleno (a este respecto, véanse por ejemplo T.W. Campbell y col. en J. Am. Chem. Soc., 84, (1962), 3673-3677).

Aunque cantidades del catalizador de óxido algunas veces mucho menores del 0,1 % en peso y temperaturas < 170 °C suelen ser suficientes para la reacción de los isocianatos aromáticos, la carbodiimidación de isocianatos alifáticos y cicloalifáticos requiere temperaturas de alrededor de 180 °C y cantidades de catalizadores de óxido de fosfoleno del orden del 0,5 % en peso, como se enseña, por ejemplo en el documento EP-A 952146 y en el documento WO-A 2005/003204. En particular, los compuestos de isocianato, por ejemplo di-4,4'-diisocianatociclohexilmetano, diisocianato de isoforona, etc., que tienen grupos isocianato secundarios, reaccionan lentamente y requieren cantidades dimensionables de catalizadores de carbodiimidación. El documento EP-A 803538 divulga la preparación de una policarbodiimida procedente, por ejemplo, de HMDI mencionada en una lista a una temperatura de 150 to 200 °C en presencia de un catalizador de carbodiimidación. La cantidad de catalizador es al menos de 0,1 % en peso. La mezcla se agita en una corriente de gas inerte o con burbujeo de gas inerte. El documento EP-A 808828 divulga la preparación de una policarbodiimida de 4,4'-DCHMDI o IPDI mencionada en una lista a una temperatura de 150 a 200 °C en presencia de un catalizador de carbodiimidación. La cantidad de catalizador es al menos de 0,1 % en peso. La mezcla se agita en una corriente de gas inerte o con burbujeo de gas inerte.

Los organilos de fósforo, incluyendo entre otros los óxidos de fosfoleno, son compuestos tóxicos y muy caros. El uso de cantidades dimensionables de óxido de fosfoleno como catalizador puede por tanto conducir a una síntesis de la policarbodiimida que no es económica y está además asociada con problemas de salud y de seguridad.

Es por tanto un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento eficaz para producir dispersiones acuosas de policarbodiimidias alifáticas y cicloalifáticas, que posibilite producir la policarbodiimida en un tiempo corto con pequeñas cantidades de catalizador.

El objeto anteriormente mencionado se consigue mediante la materia sujeta de la presente invención.

La presente invención proporciona en primer lugar un procedimiento para producir policarbodiimida, en el que, en al menos una etapa, al menos un poliisocianato alifático o cicloalifático se convierte a una temperatura en el intervalo de entre 160 a 230 °C en presencia de entre 50 a 700 ppm (ppm = parte por millón, 1 ppm = 0,0001 %, proporciones

molares) de un catalizador de carbodiimidación, expresado en términos de la cantidad molar de poliisocianato, en una policarbodiimida que tiene una funcionalidad promedio de entre 1 a 10 unidades de carbodiimida, eliminándose los gases de reacción eliminados periódica como continuamente del medio de reacción de una manera controlada.

5 En el contexto de la presente invención, la funcionalidad de la unidad de carbodiimida promedio significa el número promedio de unidades de carbodiimida. La funcionalidad promedio puede ser también un número fraccionario. La funcionalidad promedio es de 1 a 10, preferentemente de 2 a 7. Si la funcionalidad promedio es más de 10, la dispersabilidad de la policarbodiimida hidrofílica en agua es baja.

10 En el contexto de la presente invención, un gas de reacción se refiere a un compuesto gaseoso que se forma durante la carbodiimidación de poliisocianatos. El gas de reacción consiste predominantemente en dióxido de carbono.

15 En el contexto de la presente invención, se pretende que la eliminación controlada de los gases de reacción desde el medio de reacción signifique la extracción de los gases de reacción aplicando un vacío o expeliendo los gases de reacción mediante gases inertes. Se prefieren el nitrógeno y los gases nobles, o una de sus mezclas, cuando se usan gases inertes. Una combinación de las dos características del procedimiento es también posible, aplicando un vacío y suministrando gas inerte. Se puede llevar a cabo esto de forma simultánea o alternativa.

20 Un poliisocianato alifático o cicloalifático se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en diisocianato de metileno, diisocianato de dimetileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de dipropiléter, diisocianato de 2,2-dimetilpentano, diisocianato de 3-metoxihexano, diisocianato de octametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilpentano, diisocianato de nonametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de 3-butoxihexano, dipropiléter diisocianato de 1,4-butilenglicol, diisocianato de tiodihexilo, diisocianato de metaxilileno, diisocianato de paraxilileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano (H12MDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de xilileno hidrogenado (H<sub>6</sub>XDI), 1,12-diisocianatododecano (DDI), diisocianato de norbornano (NBDI) y 2,4-bis(8-isocianatooctil)-1,3-dioctilciclobutano (OCDI).

25 Se prefieren particularmente diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de xilileno hidrogenado (H<sub>6</sub>XDI), diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano (H12MDI). El poliisocianato cicloalifático diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano (H12MDI) se prefiere más concretamente.

30 El catalizador de carbodiimidación es preferentemente un compuesto de organofósforo, especialmente compuestos de organofósforo seleccionados entre el grupo que consiste de óxido de fosfano, óxido de fosfolano y óxido de fosfoleno, y sus análogos de sulfuro e imino. Los óxidos de fosfano, fosfoleno y fosfolano, sulfuros y derivados de imino pueden generarse entre otros *in situ* a partir de los precursores correspondientes que comprenden fósforo trivalente, tales como fosfanos, fosfolanos y fosfolenos.

35 El óxido de fosfoleno se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido, 3-metil-1-etil-2-fosfoleno-1-óxido, 1,3-dimetil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-etil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-metil-2-fosfoleno-1-óxido.

40 Igualmente, los catalizadores de carbodiimidación adecuados se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en 1-butil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-(2-etilhexil)-2-fosfoleno-1-óxido, 1-metil-2-fosfoleno-1-sulfuro, 1-(2-cloroetil)-2-fosfoleno-1-óxido, 1-p-tolil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-1-clorometil-2-fosfoleno-1-óxido, 1,2-dimetil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-metil-3-cloro-2-fosfoleno-1-óxido, 1-metil-3-bromo-2-fosfoleno-1-óxido, 1-clorofenil-2-fosfoleno-1-óxido, 1,3,4-trimetil-2-fosfoleno óxido, 1,2,4-trimetil-2-fosfoleno-1-óxido, 1,2,2-trimetil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-fenil-2-fosfoleno-1-sulfuro y 1-fenil-2,3-dimetil-2-fosfoleno-1-óxido. Los derivados de fosfoleno anteriormente mencionados pueden estar también presentes en forma pura o como mezclas de isómeros con los isómeros de 2-fosfoleno.

45 Igualmente, los catalizadores de carbodiimidación adecuados se pueden seleccionar también entre el grupo que consiste en ácido difenilfosfínico y sus sales, ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico, tributilfosfano, sulfuro de triisobutilfosfano, óxidos de trialquilfosfano tales como óxido de trioctilfosfano u óxido de trihexilfosfano, trifenilfosfano, bromuro de tetrafenilfosfina, cloruro de tetrabutilfosfina, bromuro de tetrabutilfosfina, ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil)-ditiofosfínico y ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil)-monotiofosfínico.

50 La conversión del poliisocianato en policarbodiimida se realiza en presencia de entre 50 a 700 ppm, preferentemente entre 100 a 700 ppm de catalizador de carbodiimidación, expresado en términos de la cantidad molar de poliisocianato.

La conversión del poliisocianato en la policarbodiimida se realiza a una temperatura en el intervalo de 160 a 230 °C, preferentemente, en el intervalo de 180 °C a 210 °C, de forma especialmente preferida en el intervalo de 185 °C a 205 °C.

55 La presente invención proporciona también un procedimiento para producir dispersiones acuosas de policarbodiimida, que comprende las etapas de

a) convertir al menos un poliisocianato alifático o cicloalifático a una temperatura en el intervalo de 160 a 230 °C en presencia de 50 a 700 ppm de un catalizador de carbodiimidación, expresado en términos de la cantidad molar de poliisocianato, en una policarbodiimida que tiene una funcionalidad promedio de entre 1 a 10 unidades de carbodiimida, eliminándose los gases de reacción eliminados periódica como continuamente del medio de reacción de una manera controlada,

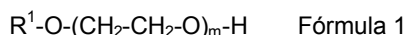
b) hacer reaccionar la policarbodiimida obtenida en la etapa a) con al menos un compuesto hidrófilo que transporta al menos un grupos que pueden reaccionar con grupos isocianato y/o carbodiimida, seleccionada por ejemplo, pero sin restricción entre el grupo que consiste en polietoxi monooles, polietoxidioles, polietoxipolipropoximonooles, polietoxipolipropoxidioles, polietoximonoaminas, polietoxidiaminas, polietoxipolipropoximonoaminas, polietoxipolipropoxidiaminas, hidroxialquilsulfonatos, aminoalquilsulfonatos, mono y ditioles polietoxilados, ácidos polietoxicarboxílicos mono y polietoxidicarboxílicos, ácidos monohidroxicarboxílicos y dihidroxicarboxílicos o sus sales, para formar una carbodiimida hidrófilizada, haciendo reaccionar opcionalmente además los grupos isocianato sin reaccionar con compuestos adicionales que pueden reaccionar con grupos isocianato, por ejemplo, con agua, alcoholes, tioles, aminas, ácidos minerales y carboxílicos,

c) dispersar el compuesto obtenido en la etapa b) en agua y

d) ajustar opcionalmente las dispersiones acuosas de policarbodiimida hidrófilizada obtenida en la etapa c) a un pH en el intervalo de entre 7 a 12.

La reacción de los grupos isocianato que contienen policarbodiimida, que se obtiene en la etapa a), se realiza preferentemente de acuerdo con la invención de tal manera que entre 10 a 17 moles por ciento (% en moles) de los grupos isocianato presentes en la policarbodiimida se hacen reaccionar con un compuesto hidrófilo como subetapa b1) de la etapa b), seleccionándose el compuesto hidrófilo entre el grupo que consiste en polietoximonooles, polietoxidioles, polietoxipolipropoximonooles, polietoxipolipropoxidioles, polietoximonoaminas, polietoxidiaminas, polietoxipolipropoximonoaminas, polietoxipolipropoxidiaminas, hidroxialquilsulfonatos, aminoalquilsulfonatos, mono y ditioles polietoxilados, ácidos polietoximono y dicarboxílicos. En la subetapa b2) de la etapa b), un 30-90 % mol de los grupos isocianato restantes se hacen reaccionar a continuación con al menos un compuesto que puede reaccionar con los grupos isocianato, por ejemplo, polietoxi monooles, polietoxidioles, polietoxipolipropoximonooles, polietoxipolipropoxidioles, polietoximonoaminas, polietoxidiaminas, polietoxipolipropoximonoaminas, polietoxipolipropoxidiaminas, hidroxialquilsulfonatos, aminoalquilsulfonatos, mono y ditioles polietoxilados, ácidos polietoxicarboxílicos mono y polietoxidicarboxílicos, agua, alcoholes C1 a C30, tioles C1 a C30, aminas, ácidos minerales y carboxílicos.

La reacción de la policarbodiimida en la subetapa b1) de la etapa b) se realiza preferentemente con al menos un compuesto seleccionado del grupo de compuestos que corresponden a la Fórmula 1:



$R^1$  = alquilo C1 a C30, grupo arilo o acilo  
 $m = 4$  a  $60$

especialmente preferible con al menos un compuesto seleccionado del grupo que corresponde a la Fórmula 1, donde  $R^1$  es un grupo metilo y  $m = 10$  a  $30$ .  
 Se prefiere más particularmente monometoxipolietilenglicol con  $m = 15-20$ .

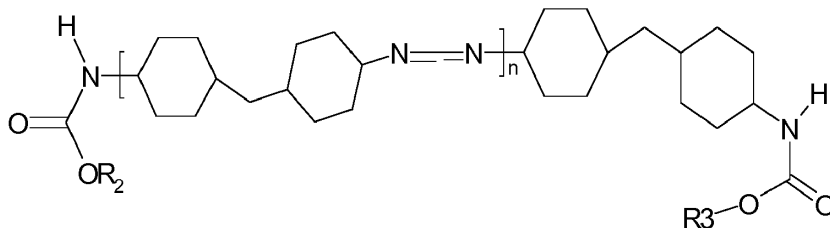
Los alcoholes C1 a C30 preferidos, que se pueden usar en la subetapa b2) de la etapa b) para la reacción adicional de los grupos isocianato presentes en la policarbodiimida y no se hacen reaccionar completamente con los compuestos hidrófilos, son, por una parte agua, monoalcoholes de bajo peso molecular o alternativamente dioles con un peso molecular de preferentemente 32 a 500, de forma especialmente preferible, de 62 a 300 g/mol. Los monoalcoholes de cadena corta, es decir, los monoalcoholes ramificados y no ramificados que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, se usan de forma más especialmente preferible, tales como metanol, etanol, propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, ciclohexanol, ciclohexilmetanol, 2-etilhexanol, dodecanol, alcohol estearílico o alcohol oleílico, sus mezclas con uno diferente y las mezclas de sus isómeros, y los dialcoholes de cadena corta que tienen de 2 a 60 átomos de carbono, tales como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, triclododecanodimetanol, sus mezclas con uno diferente y las mezclas de sus isómeros.

El orden de las subetapas b1) y b2) de la etapa b) se puede seleccionar de tal manera que la subetapa b1) puede tener lugar antes de la subetapa b2), bien simultáneamente o en orden inverso.

La reacción de la etapa b) se realiza a una temperatura en el intervalo de entre 50 a 200 °C, preferentemente de 100 a 170 °C y de forma especialmente preferida en el intervalo de 120 a 150 °C. Si la formación de la polidicarbodiimida hidrófilizada tiene lugar muy lentamente, entonces es posible usar un catalizador de uretanización convencional.

Opcionalmente, la dispersión acuosa de policarbodiimida hidrofílica se ajusta en la etapa d) a un pH en el intervalo de entre 7 a 12 (a 23 °C), de forma especialmente preferible en el intervalo de entre 8 a 11. Se pueden usar soluciones de amina, álcalis y soluciones tampón convencionales para esto. El pH puede ajustarse en la etapa d) añadiendo una base seleccionada entre el grupo que consiste en hidróxidos de metales alcalinos, amoníaco y aminas terciarias. El hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio se pueden mencionar como ejemplos de hidróxidos de metales alcalinos. Una trialkilamina, tal como trimetilamina, y etanolaminas, se pueden mencionar como ejemplos de aminas terciarias. En una realización alternativa, un tampón seleccionado del grupo que consiste en tampones fosfato, tampones de tris(hidroximetil)-aminometano y tampones de ácido aminoalquil sulfónico pueden utilizarse para ajustar el pH.

La reacción de un compuesto de acuerdo con la Fórmula 1 proporciona compuestos de la Fórmula general II,



Fórmula II,

en la que  $R^2$  y  $R^3$ , significan independientemente entre sí un radical derivado de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un monoalcoxi-poli(etilenglicol) de acuerdo con la Fórmula general 1 con  $n = 4$  a 60, y un alcohol C1 a C30 o un monoalcoxi(etilenglicol) C5 a C90. Los compuestos preferidos de la Fórmula II general incluyen independientemente entre sí radicales  $R^2$  y  $R^3$  derivados de monometoxipoli(etilenglicol) de acuerdo con la Fórmula general 1 con  $n = 10-20$  y monoalcoxi(etilenglicol) C1 a C30. El compuesto particularmente preferido de la Fórmula II general incluye radicales  $R^2$  y  $R^3$  derivados independientemente entre sí de monometoxipoli(etilenglicol) de acuerdo con la Fórmula general 1 con  $n = 10-17$  y monobutoxi(etilenglicol).

Las dispersiones y/o soluciones acuosas de policarbodiimida, producidas con los procedimientos de acuerdo con la invención, tienen usualmente un contenido de sólidos de entre 10 a 80 % en peso, preferentemente de 20 a 60 % en peso, y de forma especialmente preferible de 30 a 50 % en peso.

El valor  $d_{50}$  del tamaño de partículas medio de las partículas de policarbodiimida dispersas en agua se encuentra usualmente en el intervalo de 5 - 500 nm, preferentemente de 15 a 200 nm, de forma especialmente preferible de 25 a 100 nm. El tamaño de partículas medio  $d_{50}$  es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentra el 50 % en peso de las partículas. Se puede determinar por medio de medidas de ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796). El tamaño de partículas medio y las distribuciones del tamaño de partículas se puede determinar también por medios de dispersión de luz, aunque estos son menos precisos pero pueden correlacionarse muy bien con las medidas de ultracentrifugación si no son distribuciones de tamaño de partículas multimodales o muy amplias.

Las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención son adecuadas en particular como un constituyente de aglutinantes para medios de revestimiento o medios de impregnación, por ejemplo, para adhesivos, lacas, pinturas, compuestos de revestimiento de papel o como un aglutinante para fibras no tejidas, es decir, en todos los casos en los que se desea que la reticulación y un aumento de la resistencia interna (cohesión).

Dependiendo de la aplicación, la dispersión acuosa puede contener aditivos tales como espesantes, agentes de control del flujo, pigmentos o cargas, bactericidas, fungicidas, etc.

Para su uso como un adhesivo, además de los aditivos mencionados anteriormente, las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención pueden contener también auxiliares y adyuvantes que son convencionales en la tecnología de adhesivos. Estos incluyen, por ejemplo, los agentes espesantes, plastificantes o resinas adherentes, por ejemplo, resinas naturales tales como éster de colofonia o resinas sintéticas tales como resinas de ftalato.

Las dispersiones poliméricas que se usan como adhesivo especialmente preferible contienen (met)acrilatos de alquilo como monómeros principales en el polímero. Las aplicaciones preferidas en el campo de los adhesivos son también adhesivos estratificantes, para la estratificación de materiales compuestos y películas brillantes (unión adhesiva de películas transparentes a papel o cartoncillo). Las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención pueden aplicarse mediante procedimientos convencionales sobre los sustratos que se van a revestir o impregnar.

Con las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención como constituyentes de aglutinantes, es en concreto posible unir de forma adhesiva partículas impregnadas o revestidas preparadas de alimentos, metal, textiles, cuero o plástico.

La invención se explicará con más detalle con la ayuda de los ejemplos descritos a continuación.

**Ejemplos**

**Materiales de partida:**

- **Poliisocianato H12MDI cicloalifático:** 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, n.º CAS 79103:-62-1: (Desmodur®-W, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)
- 5 • **Catalizador 1 de carbodiimidación, 1-MPO:** mezcla industrial de 1-metil-2-fosfoleno-1-óxido y 1-metil-3-fosfoleno-1-óxido, N.-CAS 872-45-7 y 930-38-1: (Clariant AG, Muttenz, CH)
- **Monometoxi-poli(etilenglicol) 750, MPEG 750:** n.º CAS 9004:-74-4: (Aldrich, DE)
- **Butoxietanol:** n.º CAS 111-76-2: (SysKem Chemie GmbH, Wuppertal, DE)

**Determinaciones analíticas:**

- 10 • **Determinación del contenido de isocianato mediante valoración:** se llevaron a cabo la reacción de una muestra pesada con dibutilamina en exceso y la valoración de la dibutilamina y la valoración inversa de la amina en exceso con un ácido. El valor NCO se especifica en % en peso.
- **Determinación de la mediana de tamaño de partículas:** las dispersiones o soluciones se sometieron a espectroscopia de correlación láser (instrumento: Malvern Zetasizer 1000, Malvern Inst. Limited)
- 15 Salvo que se indique de otra forma, todas las determinaciones analíticas se refieren a una temperatura de 23 °C.

**Instrucciones generales para la reacción de carbodiimidación (Etapa a)**

El poliisocianato y el catalizador de carbodiimidación se colocaron en un recipiente de reacción que se puede calentar (un matraz de vidrio de 2 l y un reactor de acero inoxidable de 5 l) y se calentó a 180 °C durante 2 horas agitando a la vez en un flujo de nitrógeno. Después de 2 horas, se obtuvo la policarbodiimida que tenía una funcionalidad promedio de menos de 1. A continuación se apagó el flujo de nitrógeno y la mezcla se calentó durante 1 hora a 200 °C continuando a la vez la agitación. Opcionalmente, se aplicó un vacío a determinados intervalos de tiempo por medio de una bomba de vacío de aceite, y a continuación se llevó a cabo el equilibrio de la presión mediante el suministro de nitrógeno. Se vigiló el perfil de la reacción tomando muestras y mediante una valoración posterior del contenido de NCO (valor de partida para un 32 % en peso de H12MDI). Un intervalo diana típico del contenido de NCO era 5,5-9,5 %, correspondiendo a un factor de carbodiimidación promedio de 4-7. Esto significa que existen de 4 a 7 grupos carbodiimida por molécula de policarbodiimida. En la Tabla 1 siguiente se cotejan los resultados experimentales:

Ejemplo n.º	Cantidad de catalizador, ppm (molar)	Cantidad de catalizador, ppm (peso)	Eliminación controlada de los gases de reacción	Tiempo hasta que el contenido de NCO < 10 %, horas	Contenido final de NCO, % en peso	Tiempo hasta el contenido final de NCO, horas
1 (Comparación)	450	200	no	55	5,9	100
2	450	200	reducción de presión cada 2 horas a 500 mbar (50 kPa), en cada caso durante una duración de 5 minutos	14	6,2	20
3	450	200	reducción permanente de la presión a 500 mbar (50 kPa)	13	5,2	30

30 Considerando la técnica anterior, por ejemplo, los ejemplos del documento EP-A 952146 que describen la carbodiimidación de H12MDI a 180 °C, se ha descubierto que se requieren cantidades muy grandes de aproximadamente 5000 ppm (en peso) o 6800 ppm (molar) para conseguir un factor de carbodiimidación de 4 (es decir, un valor de NCO de 9,2 % en peso) después de aproximadamente 15 horas. El ejemplo Comparativo 1 muestra que una reducción significativa de catalizador a 200 ppm (en peso) o de 450 ppm (molar) y un moderado aumento de la temperatura de reacción en aproximadamente un 10 % conlleva un significativo alargamiento del

tiempo de reacción, un factor de carbodiimidación comparable no se encuentra después de 55 horas de reacción. Solo cuando se instigan procedimientos de tecnología de procedimientos para la eliminación controlada de los gases de reacción procedentes del medio de reacción, por ejemplo, la reducción de la presión, se acelera significativamente la reacción de carbodiimidación.

- 5 Producción de policarbodiimida hidrofiliada (Etapa b) y una dispersión de policarbodiimida (Etapa C).  
Se introdujeron 876 g de monometoxipoli(etilenglicol) 750 (MPEG 750) en un reactor de acero inoxidable de 15 l y se calentaron a 140 °C agitando a la vez en una atmósfera de nitrógeno. 2748 g de la policarbodiimida procedente del Ejemplo 2 (valor de NCO del 6,2 % en peso) se añadieron al anterior. La mezcla de reacción se agitó además durante una hora a 140 °C (valor de NCO del 3,3 % en peso). A continuación se añadieron 376 g de butoxietanol y se continuó la agitación durante 1 hora más (valor de NCO de 0 % en peso). Se enfrió a continuación a 95 °C, se mezcló con 6000 g de agua y se agitó adicionalmente durante 1 hora. Se obtuvo a continuación una dispersión con un aspecto casi transparente, que tenía un pH de 9, una mediana de tamaño de partículas de 35 nm y un contenido de sólidos del 40 % en peso.
- 10 La dispersión obtenida es muy adecuada como componente especialmente en un revestimiento con un bajo contenido en isocianato o totalmente exento de isocianato bien curado, y en aplicaciones adhesivas con propiedades mecánicas mejoradas, por ejemplo, aumento del nivel de módulo, mayor resistencia a la tracción y endurecimiento más rápido del revestimiento o de la capa adhesiva.
- 15

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de policarbodiimida en el que, en al menos una etapa, se convierte al menos un poliisocianato alifático o cicloalifático a una temperatura en el intervalo de entre 160 a 230 °C en presencia de un catalizador de carbodiimidación en una policarbodiimida que tiene una funcionalidad promedio de entre 1 a 10 unidades de carbodiimida, **caracterizado porque** los gases de reacción se eliminan de forma periódica o continua y en el que el catalizador de carbodiimidación está presente en una cantidad de entre 50 a 700 ppm, expresado en términos de la cantidad molar de poliisocianato.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de
  - a) convertir al menos un poliisocianato alifático o cicloalifático a una temperatura en el intervalo de entre 160 a 230 °C en presencia de 50 a 700 ppm de un catalizador de carbodiimidación, expresado en términos de la cantidad molar de poliisocianato, en una policarbodiimida que tiene una funcionalidad promedio de entre 1 a 10 unidades de carbodiimida, eliminándose periódica o continuamente los gases de reacción y
  - b) hacer reaccionar la policarbodiimida obtenida en la etapa a) con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polietoximonooles, polietoxidioles, polietoxipolipropoximonooles, polietoxipolipropoxidioles, polietoximonoaminas, polietoxidiaminas, polietoxipolipropoximonoaminas, polietoxipolipropoxidiaminas, hidroxialquilsulfonatos, aminoalquilsulfonatos, mono y ditioles polietoxilados, ácidos polietoximono y dicarboxílicos.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la conversión de un poliisocianato alifático o cicloalifático en policarbodiimida se realiza a una temperatura en el intervalo de entre 180 a 210 °C.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la conversión del poliisocianato alifático o cicloalifático en policarbodiimida se realiza en presencia de entre 100 a 700 ppm de catalizador de carbodiimidación, expresado en términos de la cantidad molar de poliisocianato.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** los gases de reacción se eliminan aplicando un vacío.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el catalizador de carbodiimidación es un compuesto organofosforado.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el compuesto organofosforado es un óxido de fosfoleno.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** el óxido de fosfoleno es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1-butil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-(2-etilhexil)-2-fosfoleno-1-óxido, 1-metil-2-fosfoleno-1-sulfuro, 1-(2-cloroetil)-2-fosfoleno-1-óxido, 1-p-tolil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-1-clorometil-2-fosfoleno-1-óxido, 1,2-dimetil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-metil-3-cloro-2-fosfoleno-1-óxido, 1-metil-3-bromo-2-fosfoleno-1-óxido, 1-clorofenil-2-fosfoleno-1-óxido, 1,3,4-trimetil-2-fosfoleno óxido, 1,2,4-trimetil-2-fosfoleno-1-óxido, 1,2,2-trimetil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-fenil-2-fosfoleno-1-sulfuro y 1-fenil-2,3-dimetil-2-fosfoleno-1-óxido.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la reacción de la etapa b) se realiza a una temperatura en el intervalo de entre 100 a 170 °C.
10. Un procedimiento de producción de dispersiones acuosas de las policarbodiimidadas obtenidas de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de
  - c) convertir al menos un poliisocianato alifático o cicloalifático a una temperatura en el intervalo de entre 160 a 230 °C en presencia de entre 50 a 700 ppm de un catalizador de carbodiimidación, expresado en términos de la cantidad molar de poliisocianato, en una policarbodiimida que tiene una funcionalidad promedio de entre 1 a 10 unidades de carbodiimida, eliminándose los gases de reacción periódica o continuamente del medio de reacción de una manera controlada,
  - d) hacer reaccionar la policarbodiimida obtenida en la etapa a) con al menos un compuesto hidrófilo que contiene al menos un grupo que puede reaccionar con grupos isocianato y/o carbodiimida, seleccionado por ejemplo, pero sin restricción, del grupo que consiste en polietoxi monooles, polietoxidioles, polietoxipolipropoximonooles, polietoxipolipropoxidioles, polietoximonoaminas, polietoxidiaminas, polietoxipolipropoximonoaminas, polietoxipolipropoxidiaminas, hidroxialquilsulfonatos, aminoalquilsulfonatos, mono y ditioles polietoxilados, ácidos polietoxicarboxílicos mono y polietoxidicarboxílicos, ácidos mono y dihidroxicarboxílicos o sus sales, para formar una carbodiimida hidrofílica,
  - e) dispersar el compuesto obtenido en la etapa b) en agua y
  - f) ajustar opcionalmente las dispersiones acuosas de policarbodiimida hidrofílica obtenidas en la etapa c) a un pH en el intervalo de entre 7 a 12.