

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 742**

51 Int. Cl.:

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2010** **PCT/EP2010/055977**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.11.2010** **WO10130594**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2010** **E 10715279 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016** **EP 2430062**

54 Título: **Procedimiento para la producción de carbodiimidas**

30 Prioridad:

15.05.2009 DE 102009021602

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

01.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BLAUL, ANKE;
LAUFER, WILHELM;
KRAY, BERND y
WUEHR, MICHAEL

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 603 742 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 producción de carbodiimidas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de carbodiimidas. Otro objeto de la presente invención son las carbodiimidas que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

10 La presente invención se refiere además a carbodiimidas con un alto peso molecular y/o baja polidispersidad así como al uso de carbodiimidas de acuerdo con la invención, entre otros, como estabilizadores frente a la degradación hidrolítica de compuestos que contienen grupos éster y como agente reticulante y agente de extensión de cadena en plásticos. Las carbodiimidas presentan una mayor estabilidad en el caso de un mayor peso molecular y en el caso de un peso molecular comparable, con una menor polidispersidad en estas aplicaciones.

15 Se conocen carbodiimidas orgánicas y se usan por ejemplo como estabilizador frente a la degradación hidrolítica de compuestos que contienen grupos éster, por ejemplo de productos de poliadición y policondensación, tales como poliuretanos. Las carbodiimidas pueden producirse de acuerdo con procedimientos conocidos en general, por ejemplo mediante acción de catalizadores sobre mono- o poliisocianatos con escisión de dióxido de carbono. Como catalizadores son adecuados por ejemplo compuestos heterocíclicos que contienen fósforo, tales como fosfolinas, fosfolenos y fosfolidinas así como sus óxidos y sulfuros y/o metalcarbonilos.

20 Carbodiimidas de este tipo, su producción y su uso como estabilizadores frente a la escisión hidrolítica de plásticos a base de poliéster se describen por ejemplo en los documentos US-A 5597942, US-A 5733959 y US-A 5 210 170.

25 En el documento DE 10 2004 041 605 A1 se describe una carbodiimida especialmente definida estructuralmente así como procedimientos para su producción. En los ejemplos concretos la producción tiene lugar sin disolvente, es decir, en sustancia. La producción de carbodiimida tiene lugar a este respecto en presencia de catalizadores (en particular en presencia de metil-2,5-dihidrofosfolen-1-óxidos y/o 1-metil-2,3-dihidrofosfolen-1-óxidos). Los catalizadores pueden retirarse a continuación de la policarbodiimida mediante destilación. Las policarbodiimidas obtenidas (que contienen también grupos isocianato) se hacen reaccionar a continuación con acrilatos adicionales (funcionalización de extremo).

30 El documento US-A 6 498 225 se refiere a copolímeros de bloque que comprenden entre otros un elemento constructivo de carbodiimida. La producción de las carbodiimidas tiene lugar en presencia de catalizadores básicos a temperatura elevada con escisión de dióxido de carbono en los ejemplos se lleva a cabo la producción de las carbodiimidas en un disolvente (xileno).

35 El documento EP 0 965 582 A divulga carbodiimidas específicas a base de 1,3-bis-(1-metil-1-isocianato-etil)-benceno, que contienen del 12 al 40 % en peso de unidades de óxido de etileno. La producción de las carbodiimidas tiene lugar de manera convencional, tal como se ha descrito ya anteriormente. La reacción puede llevarse a cabo a este respecto en ausencia o también en presencia de disolventes orgánicos.

40 El documento EP 0 940 389 A describe carbodiimidas estructuralmente específicas que, además de la función carbodiimida contienen grupos uretano y/o grupos urea, estando unidas las estructuras de carbodiimida en átomos de carbono no aromáticos. Así mismo, se describe un procedimiento para la producción de estas carbodiimidas así como mezclas que contienen estas carbodiimidas. Esta producción de las carbodiimidas tiene lugar a este respecto en ausencia o en presencia de disolventes orgánicos. En los ejemplos la síntesis tiene lugar libre de disolvente, es decir en sustancia.

45 El documento EP 1 125 956 A se refiere a carbodiimidas estructuralmente específicas, que contienen además grupos urea y/o grupos ácido sulfónico y/o grupos sulfonato. La producción de estas carbodiimidas tiene lugar mediante reacción de 1,3-bis-(1-metil-1-isocianatoetil)-benceno con al menos un ácido aminosulfónico y/o al menos un aminosulfonato en presencia de catalizadores convencionales, llevándose a cabo la reacción preferentemente en disolventes. Tras alcanzarse el contenido deseado de grupos NCO se interrumpe la formación de policarbodiimida y los catalizadores se separan por destilación o se desactivan. En los ejemplos se emplea una policarbodiimida como educto que se obtuvo de acuerdo con el documento US-A 5 597 942; en los ejemplos no tiene lugar una descripción detallada de la producción de carbodiimida.

50 El documento EP 0 792 897 A divulga policarbodiimidas aromáticas específicas y su producción de manera convencional por medio de catalizadores que contienen fósforo. La producción tiene lugar en un disolvente. Al principio, en el medio o al final de la reacción para la producción de la carbodiimida puede añadirse un isocianato para tapar el extremo de la carbodiimida. Al final de la reacción se añade la mezcla de reacción en n disolvente, en el que la carbodiimida es insoluble, de modo que se separa y puede separarse del monómero y el catalizador. En los Ejemplos la producción de carbodiimida tiene lugar en tetrahidrofurano (THF).

65 El documento US 5.750.636 describe la producción de policarbodiimidas en un disolvente con catalizadores convencionales. El disolvente es clorado.

El documento EP 0 686 626 A se refiere a carbodiimidas hidrófilas especiales. Con respecto a la síntesis de las carbodiimidas se remite a procedimientos convencionales. En los Ejemplos la formación de carbodiimida tiene lugar en sustancia.

5 En el documento EP 0 628 541 A se describen carbodiimidas estructuralmente especiales u oligocarbodiimidas con grupos isocianato, urea y/o uretano terminales. En el caso de la producción de las carbodiimidas puede trabajarse en presencia o ausencia de disolventes. Los isocianatos terminales pueden bloquearse también después de la producción. En los Ejemplos se trabaja sin disolvente en la formación de carbodiimida.

10 Por el estado de la técnica se conocen por lo tanto procedimientos para la producción de carbodiimidas que tienen lugar o bien en sustancia o también en presencia de disolventes.

Las carbodiimidas que pueden obtenerse mediante este procedimiento de condensación en solución o sustancia, presentan la desventaja de pesos moleculares relativamente bajos.

15 Así mismo, las carbodiimidas que pueden obtenerse a partir del estado de la técnica presentan una polidispersidad demasiado alta.

20 La presente invención se basa por lo tanto en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de carbodiimidas, con el que se obtienen carbodiimidas que presentan preferentemente mayores pesos moleculares que las carbodiimidas que pueden obtenerse con los procedimientos convencionales.

25 La presente invención se basa además en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de carbodiimidas con el que se obtienen carbodiimidas que presentan preferentemente menores polidispersidades que las carbodiimidas que pueden obtenerse con los procedimientos convencionales.

30 La presente invención se basa además en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de carbodiimidas, con el que se obtienen carbodiimidas que presentan preferentemente mayores pesos moleculares que las carbodiimidas que pueden obtenerse con los procedimientos convencionales, y con el que se obtienen carbodiimidas que presentan preferentemente menores polidispersidades que las carbodiimidas que pueden obtenerse con los procedimientos convencionales.

35 Así mismo, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de carbodiimidas, con el que sea preferentemente alcanzar bajos contenidos residuales de isocianatos en las carbodiimidas. En particular, el contenido residual de isocianato en la carbodiimida ascenderá a menos del 1,5 % en peso, con respecto a la carbodiimida.

40 Por último, el procedimiento de acuerdo con la invención presentará un tiempo de reacción total comparable con los procedimientos convencionales con una conversión comparable de aproximadamente el 95 %.

Este objetivo se consigue mediante el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de compuestos, que comprenden al menos un compuesto de carbodiimida.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por la reacción de al menos un compuesto de partida que contiene isocianato o un derivado del mismo, llevándose a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención al menos en dos etapas.

50 En particular, en el procedimiento de acuerdo con la invención al menos un compuesto de partida que contiene isocianato en presencia de un catalizador en un procedimiento de dos etapas

(1) en la etapa de procedimiento (1) en primer lugar se somete a una primera polimerización en sustancia, obteniéndose un primer producto de polimerización; y

55 (2) en la etapa de procedimiento (2) el primer producto de polimerización procedente de la etapa de procedimiento (1) se somete a una segunda polimerización en solución.

En la segunda etapa de procedimiento no se añade preferentemente ningún catalizador adicional.

60 En la segunda etapa de procedimiento la adición de disolvente tiene lugar preferentemente sin enfriamiento previo.

65 De acuerdo con la invención se descubrió que un procedimiento de combinación para la producción de carbodiimidas, que comprende tanto una polimerización en sustancia (etapa de procedimiento (1)) como una polimerización en solución (etapa de procedimiento (2)), resuelve los objetivos definidos anteriormente. En particular, las carbodiimidas que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, en comparación con las carbodiimidas, que se obtienen o bien solo con un procedimiento en sustancia o también solo con un procedimiento en solución, presentan mayores masas moleculares y una menor polidispersidad.

Además, con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden obtenerse carbodiimidas que presentan un contenido residual de isocianato preferentemente inferior al 2,00 % en peso, más preferentemente inferior al 1,5 % en peso, en particular preferentemente inferior al 1,00 % en peso, en especial inferior al 0,75 % en peso.

- 5 La duración de reacción total que debe fijarse para el procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo de los procedimientos convencionales, que son conocidos por el estado de la técnica.

En el contexto de la presente invención, por un procedimiento convencional para la producción de carbodiimida se entiende un procedimiento en el que se hace reaccionar un compuesto que contiene isocianato en presencia de un catalizador y con escisión de dióxido de carbono para dar una carbodiimida y el procedimiento exclusivamente o bien en sustancia o bien exclusivamente en solución.

A continuación se describen configuraciones particulares del procedimiento de acuerdo con la invención, sin que la presente invención esté limitada a las mismas:

15 La adición del disolvente para llevar a cabo la polimerización en solución (es decir la etapa de procedimiento (2)) tiene lugar tras una conversión de isocianato en general del 40 al 60 %, preferentemente del 45 al 55 %, en particular a aproximadamente el 50 %. El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en la segunda etapa de procedimiento hasta un contenido de NCO de los compuestos, que comprenden al menos un grupo carbodiimida, de preferentemente como máximo el 2,00 % en peso, preferentemente como máximo el 1,5 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 1,00 % en peso, en especial como máximo el 0,75 % en peso.

En el contexto de la presente invención puede usarse como compuesto que contiene isocianato cualquier compuesto aleatorio que comprenda al menos un grupo isocianato. En particular, el compuesto que contiene isocianato se selecciona del grupo que consiste en ciclohexilisocianato, isoforondiisocianato (IPDI), hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentandiisocianato (MPDI), metilen-bis-(2,6-diisopropilfenilisocianato) (MDIPI); 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato/2,4,4-trimetil-hexametilendiisocianato (TMDI), norbornandiisocianato (NBDI), metilendifenildiisocianato (MDI), diisocianatometilbenceno, en particular los isómeros 2,4 y 2,6 y mezclas técnicas de ambos isómeros (TDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 1,3-bis-(1-metil-1-isocianateetil)-benceno, 1,3,5-triisopropil-2,4-diisocianatobenceno (TRIDI) y/o dicitclohexilmetildiisocianato (H12MDI).

En el contexto de la presente invención, el compuesto que contiene isocianato se selecciona en particular del grupo que consiste en isoforondiisocianato (IPDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), dicitclohexilmetildiisocianato (H12MDI) y 1,3,5-triisopropil-2,4-diisocianatobenceno (TRIDI).

En el contexto de la presente invención, el compuesto que contiene isocianato es aún más preferentemente 1,3,5-triisopropil-2,4-diisocianatobenceno (TRIDI).

Así mismo, en el contexto de la presente invención es posible que se use un derivado del compuesto de partida que contiene isocianato. En particular en el caso de los derivados se trata de compuestos que se seleccionan del grupo que consiste en isocianuratos, uretdionas, alofanatos y/o biurets.

La reacción de condensación del al menos un compuesto que contiene isocianato requiere en general un catalizador.

En una primera configuración del procedimiento de acuerdo con la invención, en el caso del catalizador se trata de al menos un catalizador que contiene fósforo. Además, el catalizador puede seleccionarse del grupo que consiste en fosfolenos, óxidos de fosfoleno, fosfolidinas y óxidos de fosfolina. El catalizador usado para la reacción del al menos un compuesto de partida que contiene isocianato se selecciona aún más preferentemente del grupo que consiste en metil-2,5-dihidro-fosfolen-1-óxido (CAS [930-38-1]), 1-metil-2,3-dihidrofosfolen-1-óxido (CAS [872-45-7]) y mezclas de los mismos (CAS [31563-86-7]).

En una segunda configuración del procedimiento de acuerdo con la invención, en el caso del catalizador se trata de una base. La base se selecciona preferentemente del grupo que consiste en hidróxidos alcalinos, por ejemplo KOH o NaOH; alcoholatos, por ejemplo terc-butilato de potasio, metilato de potasio y metilato de sodio.

En el contexto de la presente invención, en la primera configuración, el contenido de catalizador asciende preferentemente a del 0,001 al 1,00 % en peso, preferentemente del 0,001 al 0,50 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,001 al 0,02 % en peso, en cada caso con respecto al compuesto que contiene al menos un isocianato.

En el contexto de la presente invención, en la segunda configuración el contenido de catalizador asciende preferentemente a del 0,01 al 2,00 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1,00 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 0,50 % en peso, en cada caso con respecto al compuesto que contiene al menos un isocianato.

En la etapa de procedimiento (2) del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir durante la polimerización en solución, se usa un disolvente que preferentemente se selecciona del grupo que consiste en benceno; alquilbenceno, en particular y preferentemente tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, diisopropilbenceno y/o triisopropilbenceno; acetona; isobutilmetilcetona; tetrahidrofurano; hexano; bencina; dioxano; N-metilpirrolidona; dimetilformamida y/o dimetilacetamida.

En la etapa de procedimiento (2) se añaden en general, en cada caso con respecto a la cantidad de monómero empleada en la etapa de procedimiento (1), del 0,5 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 50 % en peso, en particular del 2 al 20 % en peso, de disolvente.

Mediante la elección adecuada de las condiciones de reacción, por ejemplo la temperatura de reacción, el tipo de catalizador y la cantidad de catalizador así como el tiempo de reacción, puede ajustarse el experto, de manera habitual, el grado de condensación. La evolución de la reacción puede seguirse, de la forma más sencilla, mediante determinación del contenido de NCO. También puede recurrirse a otros parámetros, por ejemplo aumento de la viscosidad, oscurecimiento de los colores o desprendimiento de CO₂, para el seguimiento de la evolución y el control de la reacción.

En cuanto a las temperaturas a las que se lleva a cabo la formación de carbodiimida, se prefiere que la etapa de procedimiento (1) se lleve a cabo a una temperatura entre 50 y 220 °C, más preferentemente entre 100 y 200 °C, de manera especialmente preferente entre 140 y 190 °C.

La temperatura correspondiente, a la que se lleva a cabo la formación de carbodiimida, puede alcanzarse a este respecto por medio de una rampa de temperatura. Por la expresión de una rampa de temperatura se entiende en el contexto de la presente invención que la temperatura, a la que tiene lugar la formación de carbodiimida, no se alcanza de inmediato, sino mediante calentamiento lento.

La rampa de temperatura puede ascender por ejemplo a de 1 a 10 °C/30 minutos.

La etapa de procedimiento (2) se lleva a cabo a una temperatura preferentemente entre 50 y 220 °C, más preferentemente entre 100 y 200 °C, de manera especialmente preferente entre 140 y 190 °C.

En una configuración adicional de la presente invención, la reacción del al menos un compuesto que contiene isocianato se lleva a cabo en presencia de una atmósfera de gas protector. A este respecto puede llevarse a cabo o bien solo la primera etapa de procedimiento de la reacción en sustancia o bien la segunda etapa de procedimiento de la reacción en solución en presencia de una atmósfera de gas protector.

En una forma de realización preferida, no obstante, las dos etapas de procedimiento se llevan a cabo en presencia de un gas protector. Como gas protector se usa preferentemente argón, nitrógeno o una mezcla cualquiera de estos gases.

Cuando la mezcla de reacción tiene el contenido deseado de grupos NCO, se finaliza habitualmente la formación de policarbodiimida. Para ello pueden separarse por destilación a presión reducida los catalizadores en el caso del uso de catalizadores que contienen fósforo o desactivarse mediante adición de un desactivador, tal como por ejemplo tricloruro de fósforo. Preferentemente, los catalizadores se separan por destilación.

En una configuración adicional de la presente invención, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende por consiguiente, después de la etapa de procedimiento (2), una etapa de procedimiento (3), en el que

(3.1) se retira al menos un catalizador por destilación a partir del compuesto de carbodiimida y/o

(3.2) se desactiva al menos un catalizador mediante adición de un desactivador, tal como por ejemplo tricloruro de fósforo.

Opcionalmente, la mezcla de reacción se somete también a procesamiento siguiente (Procedimiento 3.3), pudiendo tener lugar una separación o desactivación del catalizador de acuerdo con las etapas de procedimiento anteriores (3.1) y/o (3.2) antes del procesamiento.

Para este fin, a la mezcla de reacción que se obtiene a partir de la etapa de procedimiento (2), en función de la cantidad de disolvente, que ya se añadió en la etapa de procedimiento (2), puede añadirse disolvente adicional. Como alternativa, cuando ya se ha añadido suficiente disolvente en la etapa de procedimiento (2), puede prescindirse también de la adición de disolvente adicional.

Cuando en el procesamiento se añade un disolvente después de la etapa de procedimiento (2), entonces puede tratarse del mismo disolvente, que se usa también en la polimerización por disolvente en la etapa de procedimiento (2) y se describió ya anteriormente. En este sentido se hace referencia a esto.

A continuación se precipita la carbodiimida preferentemente mediante adición de un disolvente polar, tal como acetona, acetato de etilo, etanol o metanol.

Este procesamiento (variante 3.3) se prefiere en particular.

5 Un procesamiento adicional consiste en someter el producto de polimerización que procede de la etapa de procedimiento (2) directamente a una eliminación del disolvente y confeccionar el residuo obtenido como producto final.

10 Se prefieren de acuerdo con la invención carbodiimidas que presentan un contenido de catalizadores para la formación de carbodiimida, inferior a 25 ppm en el producto final, es decir después del procesamiento.

El peso molecular de las carbodiimidas obtenidas de acuerdo con la invención es mayor que el peso molecular de carbodiimidas correspondientes que se obtienen mediante polimerización en sustancia pura o polimerización en solución pura, lo que se aclara mediante los ejemplos descritos a continuación.

15 Las propiedades físicas, mecánicas y reológicas de carbodiimidas se determinan mediante la polimolecularidad (la relación de promedio en peso con respecto a promedio en número). Esta relación se denomina también polidispersidad D y es una medida de la amplitud de la distribución de la masa molar. Cuanto mayor sea la polidispersidad, más amplia será también la distribución de la masa molar. La determinación de los pesos moleculares tuvo lugar preferentemente mediante cromatografía de permeación en gel en tetrahidrofurano a 40 °C frente a poliestireno como patrón. Para las mediciones se usaron por ejemplo tres columnas conectadas una tras otra (compuestas por un poliestireno reticulado con divinilbenceno) de la empresa PSS Polymer Standards Service GmbH con un tamaño de partícula de 5 µm y tamaños de poro entre 100 y 500 Å a una velocidad de flujo de 1 ml/min.

25 Las carbodiimidas producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se caracterizan por una polidispersidad inferior a 2,5, preferentemente inferior a 2,25, de manera especialmente preferente inferior a 2,00, en especial entre 1,6 y 1,8.

30 Las carbodiimidas producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan un peso molecular M_w de 20000 a 40000 g/mol, preferentemente de 25000 a 35000 g/mol, de manera especialmente preferente de 26000 a 34000 g/mol. Las carbodiimidas obtenidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden además también funcionalizarse en los extremos. Funcionalizaciones de extremos correspondientes se describen en el documento DE 10 2004 041 605 A1, cuya divulgación a este respecto se incluye mediante referencia en la presente invención mediante referencia.

35 Tras finalizar la carbodiimidización pueden bloquearse en las carbodiimidas producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención los grupos isocianato terminales libres de la carbodiimida y/o de las policarbodiimidas oligoméricas con compuestos de hidrógeno C-H- o N-H-reactivos o saturarse total o parcialmente con aminas alifáticas, cicloalifáticas y/o aralifáticas, alcoholes de este tipo y/o alcoxipolioxialquilenalcoholes. De acuerdo con una forma de realización ventajosa, para la saturación completa de los grupos isocianato se agregan aminas alifáticas, cicloalifáticas y/o aralifáticas, alcoholes y/o alcoxipolioxialquilenalcoholes preferentemente en un pequeño exceso de grupos -OH-, -NH- y/o -NH₂- a los grupos NCO de la mezcla de reacción que contienen (poli)carbodiimidas, allí se dejan reaccionar y después se separa por destilación opcionalmente la cantidad sin reaccionar, preferentemente a presión reducida.

40 De acuerdo con otra variante de procedimiento empleada preferentemente, las (poli)carbodiimidas de acuerdo con la invención pueden producirse con grupos isocianato parcial o totalmente saturados de manera que en primer lugar se hace reaccionar hasta el 50 % en peso, preferentemente hasta el 23 % en peso de los grupos isocianato con al menos una amina alifática, cicloalifática o aralifática, alcohol y/o alcoxipolioxialquilenalcohol y después se condensan los grupos isocianato libres en presencia de catalizadores con escisión de dióxido de carbono completa o parcialmente para dar carbodiimidas y/o policarbodiimidas oligoméricas.

45 Las monocarbodiimidas y/o policarbodiimidas oligoméricas producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuadas de forma excelente como aceptor de compuestos de carboxilo y se usan por lo tanto preferentemente como estabilizadores frente a la degradación hidrolítica de compuestos que contienen grupos éster, por ejemplo polímeros que contienen grupos éster, por ejemplo productos de policondensación tales como por ejemplo poliésteres termoplásticos tales como poli(tereftalato de etileno y butileno), poliésteres, poliamidas, poliesteramidas, policaprolactonas así como resinas de poliéster insaturadas y poliésteres tales como por ejemplo copolímeros de bloque de poli(tereftalato de etileno o butileno) y policaprolactona y productos de poliadición, por ejemplo poliuretanos, poliureas y elastómeros de poliuretano-poliurea, que contienen grupos éster. Estos compuestos que contienen grupos éster son conocidos en general. Sus sustancias de partida, procedimientos de producción, estructuras y propiedades se describen repetidamente en la bibliografía convencional. Debido a la buena solubilidad en los componentes estructurales para la producción de poliuretanos y la buena compatibilidad con los poliuretanos formados, las (poli)carbodiimidas de acuerdo con la invención son adecuadas en particular

como estabilizadores frente a la degradación hidrolítica de poliuretanos, preferentemente elastómeros de poliuretano compactos o celulares y en particular poliuretanos termoplásticos así como elastómeros celulares o compactos.

En particular, las carbodiimidas producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se usan para la producción de láminas de plástico, en particular láminas de PET (poli(tereftalato de etileno)), láminas de TPU (poliuretano termoplástico) y láminas de PLA (poli(ácido láctico)).

La presente invención se explica en detalle por medio de los siguientes ejemplos, sin ser limitantes a este respecto.

Ejemplos de realización:

Se llevaron a cabo en total cuatro procedimientos para la producción de carbodiimidas:

Ensayo a): Polimerización en sustancia

En un matraz esmerilado de 500 ml calentado y cargado con nitrógeno se disponen previamente bajo nitrógeno 306 g de triisopropilbencildiisocianato y se calienta hasta 140 °C. Tras la adición de 19 mg de 1-metil-fosfolenóxido se calienta la mezcla de reacción en el plazo de 5 horas hasta 180 °C. A esta temperatura se deja reaccionar durante 43 horas y un contenido de NCO del 2,1 % (corresponde a una conversión del 93 %).

Ensayo b): Polimerización en solución

En un matraz esmerilado de 500 ml calentado y cargado con nitrógeno se disponen previamente bajo nitrógeno 420 g de una solución al 50 % de triisopropilbencenodiisocianato en diisopropilbenceno y se calienta hasta 140 °C. Tras la adición de MPO al 0,005 % (12 mg) con respecto al isocianato se calienta la mezcla de reacción en el plazo de 5 horas hasta 180 °C. A esta temperatura se deja reaccionar durante 43 horas y se consigue un contenido de NCO del 3,4 % (corresponde a una conversión del 77 %).

Ensayo c): Procedimiento de combinación

En un matraz esmerilado de 500 ml calentado y cargado con nitrógeno se disponen previamente bajo nitrógeno 420 g de triisopropilbencildiisocianato y se calienta hasta 140 °C. Tras la adición de 24 mg de 1-metil-fosfolenóxido se calienta la mezcla de reacción en el plazo de 5 horas hasta 180 °C. Después de 3 horas a esta temperatura se añaden 48 g de diisopropilbenceno. A continuación se deja reaccionar durante 40 horas más a 180 °C y se consigue un contenido de NCO del 1,1 % (corresponde a una conversión del 96 %).

Evaluación:

Dado que se determina el contenido de isocianato por gramo de sustancia, para la mejor capacidad de comparación, los contenidos representados en la Figura 1, tienen en cuenta ya las diferentes cantidades de disolvente.

La disminución del contenido en NCO muestra que la polimerización en una solución al 50 % es la reacción más lenta (comparación: polimerización en solución). Tras 48 horas está presente aún apenas un 23 % de la cantidad inicial de NCO.

En los otros dos casos, durante las primeras 8 horas se trata de una polimerización en sustancia. La disminución más fuerte de la velocidad de reacción se aclara después de aproximadamente 15 horas; véase la Figura 1. De este modo después de 48 horas de tiempo de reacción en sustancia está presente aún un 7,2 % de la concentración de partida de isocianato, mientras que en el procedimiento de combinación está presente solo un 4,1 %.

La evolución de NCO a lo largo de un tiempo de reacción de 15 a 48 horas está representada en la Figura 1. A este respecto, la curva para (1) muestra la disminución del contenido de NCO para el procedimiento de combinación de acuerdo con la invención (cuadrado)). Para la comparación sirven (2) la reacción en sustancia (rombo) y (3) la reacción en solución (triángulo).

Con ello se aclara que el procedimiento de acuerdo con la invención discurre más rápidamente que los procedimientos convencionales de la polimerización en sustancia o por disolvente pura.

En la Figura 2 están representados los diagramas de elución (medido en THF frente a poliestireno como patrón) de las variantes de procedimiento de las carbodiimidizaciones en sustancia (comparación, línea continua (2)), en solución (comparación, línea de puntos (3)) y en el procedimiento de combinación de acuerdo con la invención (línea discontinua, (1)).

La señal del disolvente se cortó.

Una comparación de las curvas muestra que en el procedimiento de combinación de acuerdo con la invención, el máximo se encuentra en un volumen de elución de aproximadamente 17,4 ml, mientras que en el procedimiento en sustancia pueden registrarse dos picos a mayor volumen de elución (17,8 ml y 18,6 ml). Esta observación se refleja también en las masas molares promedio en peso conseguidas. Así, la masa molar promedio en peso en la polimerización en sustancia asciende a 13800 g/mol mientras que en solución solo se consigue una masa molar promedio en peso de 4600 g/mol. El procedimiento de combinación de acuerdo con la invención proporciona después del mismo tiempo un promedio en peso de 28900 g/mol y es por lo tanto aproximadamente el doble de grande que el de la polimerización en sustancia. De la Tabla 2 pueden deducirse tanto las masas molares promedio en peso, las masas molares promedio en número así como la polidispersidad para las tres variantes de procedimiento. Los cromatogramas muestran ya que la distribución de masa molar después del procedimiento de combinación es la más baja. Esta impresión óptica se confirma mediante los valores de las polidispersidades, tal como se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1: Disminución de NCO/isocianato libre en la evolución de la reacción en las tres variantes de procedimiento. Para una mejor comparación no se tuvo en cuenta el porcentaje de disolvente.

Tiempo [h]	Sustancia (Comparación)	Solución (Comparación)	Combinación (de acuerdo con la invención)
0	100,00%	100,00%	100,00%
2	86,70%	92,11%	92,18%
4	68,78%	84,69%	81,29%
6	59,52%	79,73%	63,27%
8	46,53%	71,29%	52,38%
24	17,93%	44,76%	14,02%
32	12,82%	37,01%	8,23%
48	7,21%	22,79%	4,12%

Tabla 2: Datos de CPG de las tres variantes de procedimiento después de mediciones en THF frente a poliestireno como patrón.

Procedimiento	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D
Sustancia (Comparación)	4900	13800	2,78
Disolvente (Comparación)	1500	4600	2,99
Combinación (de acuerdo con la invención)	13300	28900	2,18

Ensayo d): Procedimiento de combinación (de acuerdo con la invención)

En un matraz esmerilado de 500 ml calentado y cargado con nitrógeno se disponen previamente bajo nitrógeno 420 g de triisopropilbencildiisocianato y se calienta hasta 140 °C. Tras la adición de 26 mg de 1-metil-fosfolenóxido se calienta la mezcla de reacción en el plazo de 5 horas hasta 180 °C. Después de 1,5 horas a esta temperatura se añaden 45 g de diisopropilbenceno. A continuación se deja reaccionar durante 40 horas más a 180 °C y se consigue un contenido de NCO del 0,8 % (corresponde a una conversión del 97 %).

En el Ensayo d) el contenido de NCO antes de la adición del disolvente se encuentra en un 15,4 % y el contenido de NCN formado hasta el momento se encuentra en un 8,75 %.

Después de 48 horas de tiempo de reacción, el contenido de NCO asciende aún al 0,8 %, habiendo crecido el contenido de NCN hasta el 12,9 % (disolvente está aún contenido en la muestra).

La Figura 3 muestra el cromatograma de la muestra después de 48 horas de tiempo de reacción. La señal a aproximadamente 29 ml procede del disolvente. Los pesos moleculares promedio en número y promedio en peso con y sin señal de disolvente así como las polidispersidades que resultan de ello pueden deducirse de la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados de la CPG en THF y frente a poliestireno como patrón de Ensayo d) después de un tiempo de reacción de 48 horas.

Evaluación:	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D
con disolvente	3300	29600	9,08
sin disolvente	13500	30900	2,29

Procesamiento 1:

Mediante destilación de cuatro horas a 180 °C a vacío pudo eliminarse una gran parte del disolvente.

- 5 Después de la destilación, el contenido de NCO asciende aún al 0,6 %, creciendo el contenido de NCN hasta el 13,6 % (disolvente residual está contenido aún en la muestra).

10 La Figura 4 muestra el cromatograma de permeación en gel de la muestra tras 52 horas de tiempo de reacción (48 horas de tiempo de reacción y cuatro horas de eliminación destilativa del disolvente). La señal a aproximadamente 29 ml procede del disolvente y está claramente reducida en comparación con la muestra antes de la destilación. Los pesos moleculares promedio en número y en peso con y sin señal de disolvente así como las polidispersidades que resultan de ello pueden deducirse de la Tabla 4.

15 **Tabla 4: Resultados de la CPG en THF y frente a poliestireno como patrón de Ensayo d) tras un tiempo de reacción de 48 horas y cuatro horas de eliminación destilativa del disolvente.**

Evaluación:	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D
con disolvente	8500	31800	3,76
sin disolvente	15100	32100	2,13

Procesamiento 2 - Precipitación 1

- 20 El producto obtenido tras 48 horas de tiempo de reacción se produce como solución toluénica al 54 % a 85 °C. Esta solución se añade lentamente en una cantidad de 1,4 veces de acetona y el producto precipitado se filtra, se lava y se seca. La evolución del volumen de elución está representada en la Figura 5.

Tabla 5: Resultados de la CPG en THF y frente a poliestireno como patrón de Ensayo d) tras un tiempo de reacción de 48 horas tras la precipitación en acetona.

	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D
Ensayo d Precipitación 1	19370	34170	1,76

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de compuestos, que comprenden al menos un grupo carbodiimida, mediante al menos una reacción de dos etapas de al menos un compuesto de partida que contiene isocianato o un derivado del mismo en presencia de un catalizador, **caracterizado por que**
 - (1) se someten en primer lugar a una primera polimerización en sustancia, obteniéndose un primer producto de polimerización; y
 - (2) el primer producto de polimerización procedente de la etapa de procedimiento (1) se somete a una segunda polimerización en solución.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la primera polimerización en la etapa de procedimiento (1) se lleva a cabo hasta una conversión de isocianato del 40 al 60 %.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** el compuesto que contiene isocianato se selecciona del grupo que consiste en ciclohexilisocianato, isoforondiisocianato (IPDI), hexametildiisocianato (HDI), 2-metilpentandiisocianato (MPDI), metilen-bis-(2,6-diisopropilfenilisocianato) (MDIPI); 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato/2,4,4-trimetil-hexametildiisocianato (TMDI), norbornanodiisocianato (NBDI), metilendifenildiisocianato (MDI), diisocianatometilbenceno, así como los isómeros 2,4 y 2,6 y mezclas técnicas de ambos isómeros (TDI), tetrametilxilendiisocianato (TMXDI), 1,3-bis-(1-metil-1-isocianatoetil)-benceno, 1,3,5-triisopropil-2,4-diisocianatobenceno (TRIDI) y/o dicitlohexilmetildiisocianato (H12MDI).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** en el caso del derivado del compuesto de partida que contiene isocianato se trata de un derivado que se selecciona del grupo que consiste en isocianuratos, uretdionas, alofanatos y/o biurets.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la etapa de procedimiento (1) se lleva a cabo a una temperatura entre 50 y 220 °C.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** la temperatura definida de acuerdo con la reivindicación 5 se alcanza por medio de una rampa de temperatura.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la etapa de procedimiento (2) se lleva a cabo a una temperatura entre 50 y 220 °C.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el disolvente usado en la etapa de procedimiento (2) se selecciona del grupo que consiste en benceno; alquilbenceno, en particular tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, diisopropilbenceno y/o triisopropilbenceno; acetona; isobutylmetilcetona; tetrahidrofurano; hexano; bencina; dioxano; N-metilpirrolidona; dimetilformamida y/o dimetilacetamida.

Figura 1:

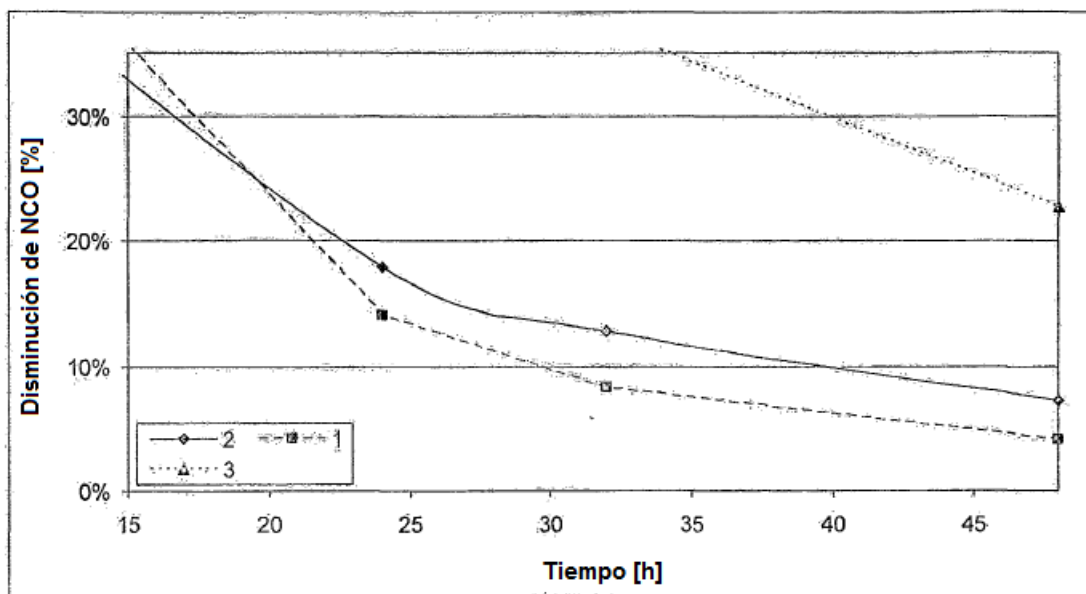


Figura 2:

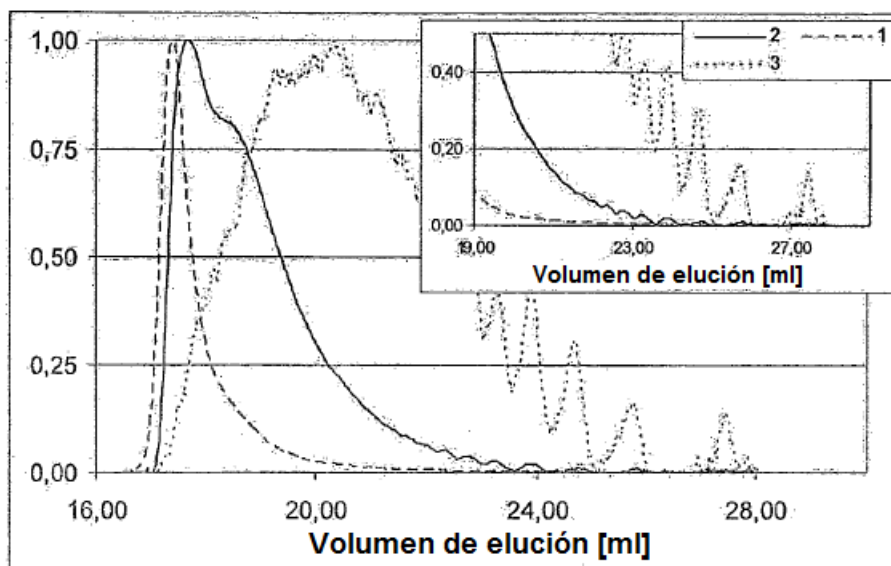


Figura 3

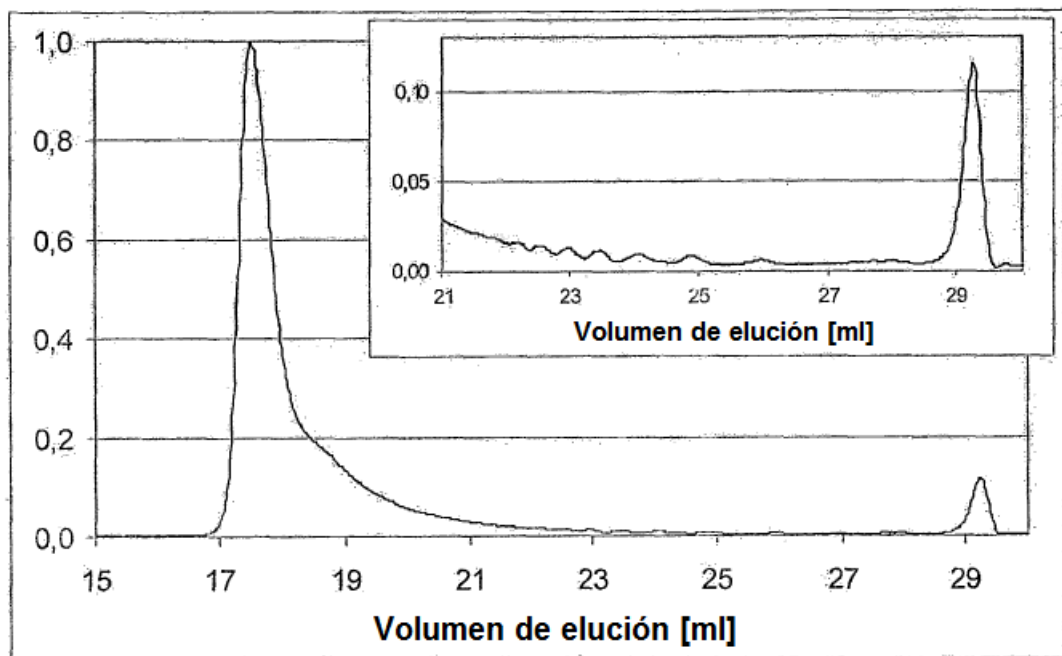


Figura 4

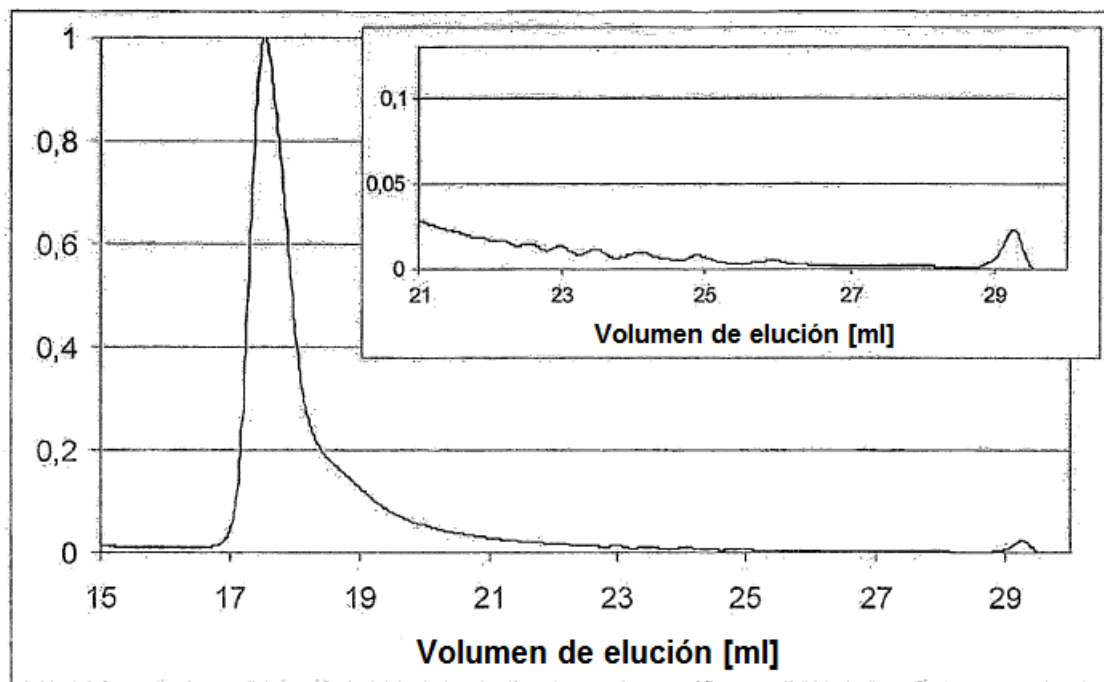


Figura 5

