

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 281**

51 Int. Cl.:

C07C 267/00 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

C08L 75/06 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 18/81 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2014** **E 14171202 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017** **EP 2952502**

54 Título: **Bis[3 isopropenil-alfa,alfa-dimetilbencil]carbodiimida, procedimiento para su preparación y su uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2017

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE

72 Inventor/es:

LAUFER, WILHELM;
ECKERT, ARMIN;
SCHÖNHABER, MARTINA;
HERD, OLIVER y
SPERBER, ROLF

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 616 281 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).

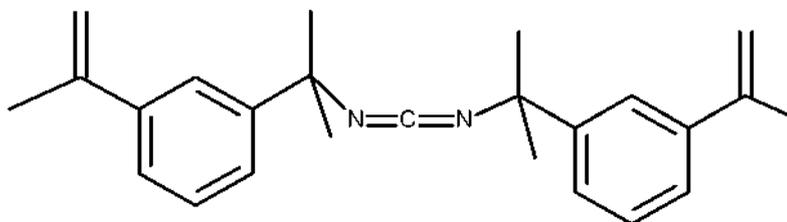
DESCRIPCIÓN

Bis[3 isopropenil-alfa,alfa-dimetilbencil]carbodiimida, procedimiento para su preparación y su uso

- 5 La invención se refiere a nuevos procedimientos para la preparación de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida, a la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]-carbodiimida preparada mediante los mismos y a su uso como agente de protección contra hidrólisis en sistemas basados en poliuretano (PU), preferentemente TPU termoplástico, adhesivos de PU, resinas de moldeo de PU, elastómeros de PU o espumas de PU.
- 10 Las carbodiimidias han dado buen resultado en muchas aplicaciones, por ejemplo, como agente de protección contra hidrólisis para plásticos termoplásticos, polioles, poliuretanos, triglicéridos y aceites lubricantes, etc.
- La síntesis de las carbodiimidias se realiza según el estado de la técnica partiendo de isocianatos que se carbodiimidizan mediante catálisis básica o heterocíclica con escisión de CO₂. A este respecto se pueden hacer
- 15 reaccionar isocianatos mono- o polifuncionales hasta dar carbodiimidias monoméricas o poliméricas.
- Los catalizadores usados habitualmente son compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo así como compuestos heterocíclicos que contienen fósforo, véase Angew. Chem. 1962, 74, 801-806 y Angew. Chem. 1981, 93, 855-866.
- 20 La preparación de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida es difícil, ya que el producto final se puede conseguir con frecuencia solo con un escaso rendimiento, véase el documento WO-A 2005/111136 en el que se describe la síntesis de la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida partiendo de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato con el compuesto de fósforo heterocíclico 1-óxido de 1-metil-2-fosfoleno (MPO) como catalizador y se consigue únicamente un rendimiento del 37 %.
- 25 Además es difícil la retirada completa del catalizador que contiene fósforo usado por norma general. Ya que las carbodiimidias se emplean preferentemente en la preparación de poliuretanos, la presencia de fósforo, incluso en trazas, es extremadamente molesta y por tanto se debe evitar.
- 30 Por tanto, las síntesis conocidas hasta ahora no son rentables, de tal manera que no se puede proporcionar y emplear la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida de forma comercial para la protección contra la hidrólisis de poliésteres y sistemas de PU basados en éster.
- Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar un procedimiento mejorado que posibilitase la preparación
- 35 de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida con altos rendimientos y que además condujese a una bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida que estuviese exenta de compuestos de fósforo orgánico, de tal manera que se pudiese emplear en la preparación y/o estabilización de sistemas de PU.
- Ahora se ha encontrado sorprendentemente que se cumplen estos objetivos que se han mencionado anteriormente
- 40 cuando se hace reaccionar (se carbodiimidiza) bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida mediante la reacción de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato en presencia del 0,1 - 20 % en peso de sales de cesio básicas como catalizador a temperaturas entre 160 y 220 °C con escisión de dióxido de carbono.
- 45 Por tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida, según el cual se carbodiimidiza 3-isopropenil- α,α -dimetil-bencilisocianato en presencia del 0,1 - 20 % en peso, preferentemente del 0,5 - 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 1 - 5 % en peso de sales de cesio básicas a temperaturas entre 160 y 220 °C, preferentemente 180 a 210 °C, de forma particularmente preferente de 190 a 200 °C.
- 50 Como sales de cesio básicas en el sentido de la invención se emplean preferentemente carbonato de cesio y/o alcoholato de cesio, preferentemente metilato de cesio y/o etilato de cesio.
- En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, las sales de cesio básicas se
- 55 retiran por filtración después de la carbodiimidación.
- En otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, la carbodiimidación tiene lugar en un disolvente.
- 60 Como disolvente se emplean preferentemente bencenos y/o dibencenos sustituidos con alquilo una, dos, tres o varias veces, preferentemente dos veces, con alquilo = C₁ - C₃. Como alquilbencenos se prefieren en particular xilenos.
- Otro objeto de la presente invención es la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida obtenible según el
- 65 procedimiento de acuerdo con la invención que preferentemente presenta una proporción de compuestos de fósforo heterocíclicos, en particular 1-óxido de 1-metil-2-fosfoleno (MPO), de menos de 1 ppm y que de forma particularmente preferente está exenta de compuestos de fósforo heterocíclicos.

Por tanto, también es objeto de la presente invención un estabilizante que contiene al menos un 90 % en peso de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida, que se ha preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención y que contiene con máximo 1 ppm de compuestos de fósforo heterocíclicos.

5 A este respecto, la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida se corresponde con la fórmula mencionada a continuación:



10 Otro objeto de la presente invención es además un procedimiento para la preparación de poliuretanos (PU), preferentemente poliuretanos termoplásticos, según el cual se lleva a cabo la reacción de los polioles, preferentemente de los poliolésteres, con los diisocianatos en presencia de la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida de acuerdo con la invención dado el caso en presencia de catalizadores y dado el caso otros coadyuvantes y aditivos.

15 La preparación de los poliuretanos a este respecto se realiza preferentemente, tal como se describe en el documento WO 2005/111136 A1, con uso de la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]-carbodiimida de acuerdo con la invención como estabilizante. Se generan poliuretanos mediante reacción de poliadiación de poliisocianatos con alcoholes polihidroxílicos, los polioles, de forma prácticamente cuantitativa. El enlace se realiza mediante la reacción
20 de un grupo isocianato (-N=C=O) de una molécula con un grupo hidroxilo (-OH) de otra molécula con formación de un grupo uretano (-NH-CO-O-).

A este respecto, los poliuretanos termoplásticos son poliuretanos deformables bajo la acción de temperatura.

25 El transcurso de la reacción entre diisocianato y poliol depende de la relación molar de los componentes. Desde luego se pueden obtener pasos intermedios con el peso molecular promedio deseado y los grupos terminales deseados. Estos pasos intermedios se pueden hacer reaccionar entonces (prolongar en la cadena) en un momento posterior con un diol o una diamina, formándose entonces el poliuretano o el híbrido de poliuretano-poliurea deseado. En general, los pasos intermedios se denominan prepolímero.

30 La relación molar entre diisocianato y poliol se encuentra preferentemente entre 1 : 2 a 10 : 1. Son polioles adecuados para la preparación de prepolímeros polialquilenglicoléteres, poliésteres o poliésteres con grupos hidroxilo terminales (poliolésteres).

35 En el caso de los polioles en el sentido de la invención se trata de compuestos que presentan preferentemente un peso molecular en (g/mol) de hasta 2000, preferentemente en el intervalo de 500 a 2000 y de forma particularmente preferente en el intervalo de 500 a 1000.

40 El término poliol en el sentido de la invención comprende a este respecto tanto dioles como trioles al igual que compuestos con más de tres grupos hidroxilo por molécula. Se prefiere en particular el uso de trioles.

Son polioles preferentes los poliolésteres y/o polioleterésteres.

45 Es ventajoso que el poliol presente un número OH de hasta 200, preferentemente entre 20 y 150 y de forma particularmente preferente entre 50 y 115.

En particular son adecuados los poliolésteres que son productos de reacción de distintos polioles con ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos y/o polímeros de lactonas.

50 En este caso se prefieren ácidos dicarboxílicos aromáticos que se pueden usar para la formación de poliolésteres adecuados. En este caso son particularmente preferentes ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico así como compuestos de ácido dicarboxílico sustituidos con núcleo de benceno.

55 Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se prefieren aquellos que se pueden usar para la formación de poliolésteres adecuados, de forma particularmente preferente ácido sebáico, ácido adípico y ácido glutárico.

Como polímeros de lactonas se prefieren aquellos que se pueden usar para la formación de poliolésteres adecuados, de forma particularmente preferente policaprolactona.

Tanto en el caso de los ácidos dicarboxílicos como en el caso de los polímeros de lactonas se trata de sustancias disponibles en el mercado.

5 Se prefieren en particular también aquellos polioles que se pueden usar para formación de poliésteres adecuados, de forma muy particularmente preferente etilenglicol, butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, dietilenglicol y ciclohexanodimetanol.

En otra forma de realización preferente de la invención, en el caso de los polioles se trata de poliésteres.

10 Para esto se prefieren los productos de reacción de distintos polioles que se han mencionado anteriormente con ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos y/o polímeros de lactonas, preferentemente policaprolactona.

15 En el caso de los polioles empleados en el sentido de las invenciones se trata de compuestos disponibles en el mercado que se pueden obtener en la empresa Bayer MaterialScience AG con el nombre comercial Baycoll® o Desmophen®.

20 Como diisocianatos se prefieren diisocianatos aromáticos y alifáticos. Se prefieren en particular tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, fenilendiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, metilen-bis(4-fenilisocianato), naftalen-1,5-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato y/o hexametilen-1,6-diisocianato, de forma muy particularmente preferente tolueno-2,4-diisocianato y tolueno-2,6-diisocianato.

En el caso de los diisocianatos empleados en el sentido de las invenciones se trata de compuestos disponibles en el mercado que se pueden obtener en la empresa Bayer MaterialScience AG con el nombre comercial Desmodur®.

25 En otra forma de realización de la invención, la composición contiene adicionalmente al menos una diamina y/o un diol.

30 Como diaminas que se emplean para la prolongación de cadena se prefieren 3,5-diamino-4-clorobenzoato de 2-metilpropilo, bis-(4,4'-amino-3-clorofenil)-metano, 3,5-dimetiltio-2,4-toluidiamina, 3,5-dimetiltio-2,4-toluidiamina, 3,5-dietil-2,4-toluidiamina, 3,5-dietil-2,6-toluidiamina, 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) y bis(4-aminobenzoato) de 1,3-propanodiol.

35 Como dioles se prefieren butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, dietilenglicol y/o ciclohexanodimetanol.

En el caso de las diaminas o los dioles empleados para la prolongación de cadena en el sentido de la invención se trata de compuestos disponibles en el mercado que se pueden obtener en la empresa Rheinchemie Rheinau GmbH con el nombre comercial Addolink®.

40 La parte de diamina y/o diol asciende preferentemente a del 1 al 20 % en peso con respecto a la mezcla total.

La expresión mezcla total se refiere en este caso a la suma de los constituyentes de la mezcla para la preparación de los poliuretanos.

45 Como catalizadores se emplean preferentemente dilauratos de dibutilestano o trietilendiamina en dipropilenglicol.

En el caso de los catalizadores empleados en el sentido de las invenciones se trata de compuestos disponibles en el mercado que se pueden obtener en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH con el nombre comercial Addocat®.

50 La proporción de catalizador asciende preferentemente a del 0,1 al 5 % en peso con respecto a la mezcla total.

En otra forma de realización preferente de la invención se añaden otros coadyuvantes y aditivos tales como preferentemente coadyuvantes de desmoldeo, agentes ignífugos, estabilizantes UV y plastificantes.

55 En una forma de realización particularmente preferente de la presente invención se emplea la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida en una cantidad del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente del 0,5 al 1 % en peso con respecto a la mezcla total.

60 En otra forma de realización preferente de la presente invención se emplea la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida en forma líquida (estado de agregación líquido), preferentemente a temperaturas de 20 - 50 °C, de forma particularmente preferente de 25 - 35 °C.

65 La dosificación de la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida de acuerdo con la invención se puede realizar tanto en la preparación del poliuretano como posteriormente añadirse mediante dosificación al poliuretano a través de unidades de mezcla.

La dosificación líquida en el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en máquinas de procesamiento que trabajan de forma discontinua o continua, preferentemente de forma continua tales como por ejemplo extrusoras de uno, dos y varios árboles, co-amasadoras que trabajan de forma continua (tipo Buss) y/o amasadoras que trabajan de forma discontinua, por ejemplo, del tipo Banbury y otras unidades habituales en la industria de los polímeros. Esto se puede realizar justo al comienzo o en el transcurso de la preparación de los polímeros que contienen grupos éster o justo al comienzo o en el transcurso del procesamiento, por ejemplo, hasta dar monofilamentos o hasta dar granulado de polímero.

Por dosificado líquido en el sentido de la invención se entiende que las carbodiimidias de acuerdo con la invención se dosifican en forma líquida (en el estado de agregación líquido) gravimétrica o volumétricamente a las máquinas de procesamiento que trabajan de forma continua o discontinua. Para posibilitar esto, las carbodiimidias de acuerdo con la invención tienen que 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 que trabajan de manera continua habituales en la tecnología de combinación de termoplásticos. Estas pueden ser calentables. Preferentemente, estas no son calentables.

Además, otro objeto de la presente invención es el uso de la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida de acuerdo con la invención para la estabilización de poliuretanos.

Otro objeto de la presente invención es el uso de la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida de acuerdo con la invención para la estabilización de poliuretanos mediante incorporación en el poliuretano ya preparado mediante dosificación líquida preferentemente a temperaturas de 20 - 50 °C, de forma particularmente preferente de 25 - 35 °C.

Los sistemas basados en poliuretano (PU) preparados según este procedimiento se caracterizan por una mayor estabilidad frente a hidrólisis.

El alcance de la invención abarca todas las definiciones de restos, índices, parámetros y explicaciones que se han indicado anteriormente o que se exponen a continuación, generales o mencionadas en intervalos preferentes en combinación discrecional entre sí, es decir, también entre los respectivos intervalos e intervalos preferentes.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención, sin tener a este respecto un efecto limitante.

Ejemplos de realización:

Ejemplo 1: preparación de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida a base del isocianato 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato de acuerdo con la invención con carbonato de cesio.

Ejemplos 2 - 6: preparación de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida a base del isocianato 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato con otros catalizadores como ejemplos comparativos.

Instrucción de preparación general para los Ejemplos 1 - 5:

Se pesaron 30 g del 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato en un matraz de tres bocas de 100 ml que estaba equipado con termómetro interno, refrigerador de reflujo y entrada de gas protector y después se añadieron 0,6 g (2 % en peso) del respectivo catalizador de acuerdo con la Tabla 1. En la fase de calentamiento se condujo una corriente de argón como gas protector sobre la fase vapor. Con una generación incipiente de CO₂ se desconectó el gas protector. Se dejó con agitación vigorosa durante 3,5 h a 195 °C (Ejemplo 1-5) y a continuación se filtró la mezcla de reacción enfriada a aproximadamente 100 °C. Se determinó el rendimiento mediante espectrometría de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃).

El Ejemplo 6 se corresponde con el Ejemplo 1 del documento WO-A 2005/111136.

Tabla 1: rendimientos de la síntesis de la carbodiimida a base del isocianato 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato (de RMN).

| Ejemplo | Catalizador | T [°C] | Carbodiimida [%] | Isocianato [%] | Producto secundario [%] |
|----------|------------------------|--------|------------------|----------------|-------------------------|
| 1 (inv.) | Carbonato de cesio | 195 | 93 | 0 | 7 |
| 2 (C) | Carbonato de estroncio | 195 | 0 | 100 | 0 |
| 3 (C) | Carbonato de potasio | 195 | 0 | 100 | 0 |
| 4 (C) | Carbonato de litio | 195 | 0 | 100 | 0 |
| 5 (C) | Carbonato de calcio | 195 | 0 | 100 | 0 |
| 6 (C) | Óxido de fosfoleno | 180 | 37 | No determinado | No determinado |

C = Ejemplo comparativo; inv. = de acuerdo con la invención

Los metales alcalinos de litio y de potasio así como los carbonatos de metal alcalino de calcio y estroncio han resultado ser, tal como se puede ver en la Tabla 1, completamente inútiles en relación con el empleo como catalizador para la carbodiimidación de 3-isopropenil- α , α -dimetilbencilisocianato en bis[3-isopropenil- α , α -dimetilbencil]carbodiimida.

5 Por el contrario, sorprendentemente, el carbonato de cesio muestra una elevada actividad de catalizador para la carbodiimidación y conduce a rendimientos de más del 90 % y, por tanto, es claramente mejor que la síntesis a través de óxido de fosfoleno.

10 Además, el catalizador de acuerdo con la invención se puede separar de forma sencilla mediante filtración, mientras que en el caso del óxido de fosfoleno como catalizador se tiene que realizar una destilación compleja al vacío para la separación, de tal manera que se disminuye adicionalmente el rendimiento mediante este tratamiento.

15 Protección contra hidrólisis en TPU

Para esto se incorporaron el 1,0 % en peso o el 1,5 % en peso de la carbodiimida de acuerdo con la invención (CDI inv.) así como de las carbodiimidias disponibles en el mercado:

20 CDI 1= una carbodiimida aromática monomérica, sustituida con grupos alquilo,

CDI 2 = una carbodiimida aromática polimérica,

en el elastómero de poliuretano termoplástico basado en poliéster (TPU/Desmopan® 2587A) disponible en el mercado mediante extrusión mediante una extrusora de dos tornillos sin fin.

25 Mediante el procedimiento de moldeo por inyección se fabricaron a partir de esto probetas que se atemperaron posteriormente durante 16 h a 80 °C. Después se almacenaron a 80 °C en agua y se comprobó la resistencia a la tracción a intervalos regulares.

30 La Tabla 2 muestra la resistencia a la tracción relativa porcentual comenzando el día 0 con el 100 %.

Tabla 2:

| | Material de referencia | 1x extruido | CDI 1 1,5 % | CDI 2 1,5 % | CDI inv. 1,5 % | CDI inv. 1,0 % |
|---------|------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|----------------|
| día 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| día 5 | 82 | 85 | 83 | 94 | 100 | n. d. |
| día 8 | 63 | 62 | n. d. | n. d. | 91 | n. d. |
| día 14 | 18 | 18 | n. d. | n. d. | 86 | n. d. |
| día 19 | 7 | 7 | 79 | 90 | 83 | n. d. |
| día 26 | 0 | 0 | 76 | 88 | 82 | n. d. |
| día 39 | | | 72 | 88 | 82 | n. d. |
| día 45 | | | 63 | 82 | 76 | 91 |
| día 53 | | | 57 | 88 | 73 | n. d. |
| día 57 | | | 42 | 86 | 76 | n. d. |
| día 63 | | | 21 | 64 | 76 | n. d. |
| día 67 | | | 0 | 13 | 73 | n. d. |
| día 80 | | | | | n. d. | 84 |
| día 94 | | | | | n. d. | 80 |
| día 98 | | | | | 68 | n. d. |
| día 105 | | | | | 71 | n. d. |
| día 112 | | | | | 66 | n. d. |
| día 118 | | | | | n. d. | 81 |
| día 140 | | | | | 61 | n. d. |
| día 143 | | | | | n. d. | 73 |
| día 171 | | | | | n. d. | 76 |
| día 192 | | | | | n. d. | 62 |
| día 196 | | | | | 55, *) | n. d. |
| día 213 | | | | | n. d. | 5 |

C = ejemplo comparativo; inv. = de acuerdo con la invención, n. d. = no determinado, *) después ya no estaban disponibles probetas

Los resultados en la Tabla 2 muestran que la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención presenta un efecto excelente de protección contra hidrólisis en PU termoplástico (TPU) y es superior a las carbodiimidas del estado de la técnica.

5 **Preparación y estabilidad cromática de adhesivos fusibles de PU (*hotmelts*) basados en éster**

Ejemplo 7:

10 Se preparó un adhesivo fusible a base de Dynacoll® 7360, un copoliéster lineal con funciones hidroxilo primarias y un peso molecular medio de 3.500 g/mol, obtenible de la empresa Evonik AG y el mismo se aditivó del siguiente modo:

15 (A) 2 % en peso de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención,

(B) 2 % en peso de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida preparada según el procedimiento del documento WO-A 2005/111136.

20 Todas las indicaciones de cantidades son en % en peso.

El adhesivo fusible se fabricó del siguiente modo:

25 En primer lugar se sometió a vacío el copoliéster Dynacoll®7360 durante 30 minutos y a 120 °C. A continuación se realiza la adición del 11,67 % en peso de difenilmetanodiisocianato (MDI), en relación con la formulación total, y se hace reaccionar durante 60 minutos a 120 °C.

A continuación se incorporaron los aditivos en el adhesivo de fusión y se aseguró un tiempo de acción de los aditivos de 1 hora.

30 Los adhesivos fusibles (*hot-melt*) fabricados y aditivados de este modo se sometieron en un cartucho a un envejecimiento térmico a 130 °C durante 48 horas. Para esto se cargaron en un cartucho de aluminio (estanco a luz y humedad) y se envejecieron en un horno de aire circulante durante 48 horas a 130 °C.

35 Después del envejecimiento se valoraron visualmente el color y el comportamiento de formación de espuma de las muestras.

Los resultados de las mediciones están compilados en la Tabla 3:

Tabla 3:

| Carbodiimida | Color | Comportamiento de formación de espuma |
|---|--|--|
| Ejemplo 7A (inv.) | de incoloro a muy ligeramente amarillo | ninguna espuma, ninguna formación de burbujas o muy escasa |
| Ejemplo 7B (C) | amarillo-rojizo a rojo-marrón | formación de burbujas o espuma intensa |
| C = ejemplo comparativo; inv. = de acuerdo con la invención | | |

40 Resúmen:

45 Estos ensayos muestran que mediante el uso de la carbodiimida de acuerdo con la invención no aparecen significativos efectos secundarios molestos en relación con decoloraciones y formación de espuma. En comparación con esto, las carbodiimidas cuya síntesis se catalizó con óxido de fosfoleno y que incluyen todavía trazas de compuestos orgánicos de fósforo muestran las desventajas indicadas correspondientemente de decoloración y formación de espuma.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida, **caracterizado por que** se carbodiimidiza 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato en presencia del 0,1 - 20 % en peso de sales de cesio básicas a temperaturas entre 160 y 220 °C.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** como sales de cesio básicas se emplean carbonato de cesio y/o alcoholato de cesio, preferentemente metilato de cesio y/o etilato de cesio.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** se retiran mediante filtración las sales de cesio básicas después de la carbodiimidación.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la carbodiimidación tiene lugar en un disolvente.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** como disolvente se emplean bencenos y/o dibencenos sustituidos con alquilo una, dos, tres o varias veces, con alquilo = C₁ - C₃.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** como alquibencenos se emplean xilenos.
7. Bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida obtenible según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 25 8. Estabilizante que contiene al menos el 90 % en peso de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida de acuerdo con la reivindicación 7 y como máximo 1 ppm de compuestos de fósforo heterocíclicos.
- 30 9. Procedimiento para la preparación de poliuretanos, preferentemente poliuretanos termoplásticos, **caracterizado por que** se lleva a cabo la reacción de los polioles con los diisocianatos en presencia de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida de acuerdo con la reivindicación 7.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** se emplea la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida en una cantidad del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente del 0,5 al 1 % en peso, con respecto a la mezcla total.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 y 10, **caracterizado por que** se añade mediante dosificación la bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida preferentemente en forma líquida de manera continua o discontinua a temperaturas de 20 - 50 °C, de manera particularmente preferente de 25 - 35 °C.
12. Uso de bis[3-isopropenil- α,α -dimetilbencil]carbodiimida de acuerdo con la reivindicación 7 para la protección contra hidrólisis.