

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 904**

51 Int. Cl.:

C08G 18/02 (2006.01)

C07C 267/00 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2012 PCT/EP2012/057708**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2012 WO12150181**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 12717296 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2705063**

54 Título: **Carbodiimidas a partir de isocianatos aromáticos trisustituidos, un procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:

05.05.2011 EP 11164899

09.11.2011 EP 11188364

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

24.10.2017

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)

Kennedyplatz 1

50569 Köln, DE

72 Inventor/es:

LAUFER, WILHELM;

BECHEM, BENJAMIN y

ECKERT, ARMIN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 638 904 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

Carbodiimidas a partir de isocianatos aromáticos trisustituídos, un procedimiento para su preparación y su uso

5 La invención se refiere a carbodiimidas novedosas, a un procedimiento para su preparación y a su uso como estabilizador, agente reticulador y/o compatibilizador en termoplásticos, polioles a base de éster para aplicaciones de poliuretano, en espuma dura, en espuma blanda o por ejemplo en aplicaciones CASE (*Coatings Adhesives Sealants Elastomers*).

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

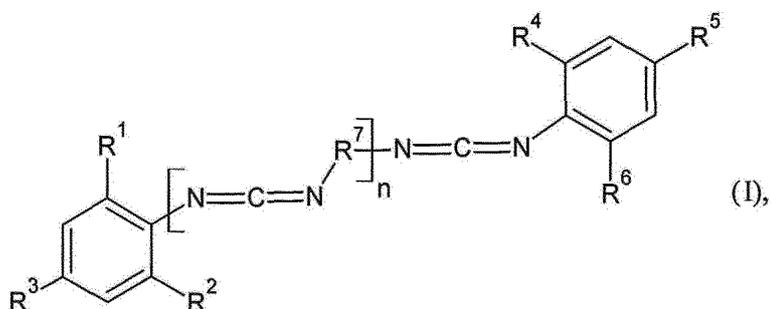
15 Preferentemente se usan para ello carbodiimidas estéricamente impedidas. Se conocen en este contexto sobre todo la bis-2,6-diisopropilfenil-carbodiimida y/o carbodiimidas a base de 2,4,6-triisopropilfenil-1,3-diisocianato o a base de tetrametilxililendiisocianato, que puede obtenerse por Rhein Chemie Rheinau GmbH. Las policarbodiimidas a partir de 1,3,5-triisopropil-2,4-diisocianatobenceno y 2,6-diisopropilfenilisocianato con restos isocianato terminales disustituídos se conocen por el documento EP 0 450 439 A. Las carbodiimidas conocidas en el estado de la técnica tienen sin embargo el inconveniente en determinadas aplicaciones, por ejemplo en la fabricación de láminas a temperaturas más altas, de ser volátiles o térmicamente no estables y pueden disociar compuestos tóxicos volátiles y/o por regla general debido a la funcionalidad más baja deben dosificarse en altas cantidades de manera no económica.

Por tanto existe una necesidad de carbodiimidas que no presenten los inconvenientes mencionados anteriormente.

25 Por tanto, el objetivo de la presente invención era la facilitación de carbodiimidas que fueran estables frente a la temperatura y pudieran prepararse de manera económica.

Sorprendentemente pudo lograrse este objetivo mediante determinadas carbodiimidas.

30 Por tanto, objeto de la presente invención son carbodiimidas de fórmula (I)



35 en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 independientemente entre sí es alquilo C_1 - C_{20} , cicloalquilo C_3 - C_{20} , arilo C_6 - C_{15} y/o aralquilo C_7 - C_{15} ,

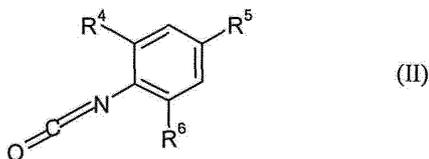
R^7 = alquileno C_1 - C_{18} , cicloalquileno C_5 - C_{18} , arileno sustituido con alquilo y/o aralquileno C_7 - C_{18} , preferentemente arileno sustituido con alquilo y/o aralquileno C_7 - C_{18} y n es un número entero de 1 a 500. Preferentemente se encuentra n entre 1 y 50, de manera muy especialmente preferente de 4 - 50.

40 En una forma de realización de la invención pueden producirse también mezclas de los compuestos de fórmula (I). En el caso de la mezcla pueden resultar en la determinación del valor medio para n también números fraccionados. En el caso de arileno sustituido con alquilo se trata preferentemente de arileno sustituido con alquilo C_1 - C_4 , de manera especialmente preferente de arileno sustituido con alquilo C_1 - C_4 mono- a trisustituido, de manera muy especialmente preferente triisopropilfenileno.

45 En el caso de aralquileno C_7 - C_{18} se trata preferentemente de tetrametilxilileno. Los restos alquilo están preferentemente ramificados. En una forma de realización de la invención son los restos alquilo C_3 - C_{20} a este respecto lineales y/o ramificados. En las carbodiimidas de fórmula (I) de acuerdo con la invención son los restos R^1 a R^6 preferentemente iguales. En otra forma de realización preferente de la invención corresponden los restos R^1 a R^6 a isopropilo. El contexto de la invención engloba todas las definiciones de restos, índices, parámetros y explicaciones citadas anteriormente y expuestas a continuación generales o mencionadas en intervalos de preferencia entre sí, o sea también entre los respectivos intervalos e intervalos de preferencia en cualquier combinación.

55 Los compuestos de fórmula (I) son térmicamente estables y se caracterizan por una actividad excelente como agente protector frente a la hidrólisis/captador de ácido en polímeros que contienen grupos éster.

Es objeto de la presente invención además un procedimiento para la preparación de las carbodiimidas de acuerdo con la invención, según el cual fenilisocianatos trisustituídos de fórmula (II)



5 y de fórmula (III)

R^7 = alquileo $C_1 - C_{18}$, cicloalquileo $C_5 - C_{18}$, arileno sustituido con alquilo y/o aralquileo $C_7 - C_{18}$, preferentemente arileno sustituido con alquilo y/o aralquileo $C_7 - C_{18}$ y n es un número entero de 4 a 500. Preferentemente se encuentra n entre 4 - 50.

10 En una forma de realización de la invención pueden producirse también mezclas de los compuestos de fórmula (I). En el caso de la mezcla pueden resultar en la determinación del valor medio para n también números fraccionados.

15 En el caso de arileno sustituido con alquilo se trata preferentemente de arileno sustituido con alquilo $C_1 - C_4$, de manera especialmente preferente de arileno sustituido con alquilo $C_1 - C_4$ mono- a trisustituido, de manera muy especialmente preferente triisopropilfenileno.

En el caso de aralquileo $C_7 - C_{18}$ se trata preferentemente de tetrametilxilileno.

20 Los restos alquilo están preferentemente ramificados. En una forma de realización de la invención son los restos alquilo $C_3 - C_{20}$ a este respecto lineales y/o ramificados.

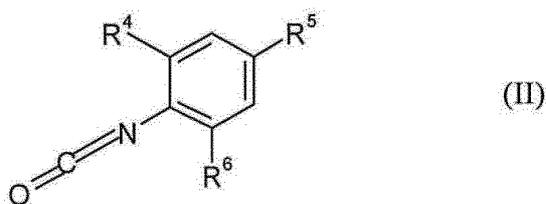
En las carbodiimidas de fórmula (I) de acuerdo con la invención son los restos R^1 a R^6 preferentemente iguales.

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

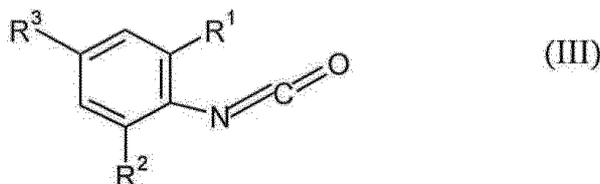
El contexto de la invención engloba todas las definiciones de restos, índices, parámetros y explicaciones citadas anteriormente y expuestas a continuación generales o mencionadas en intervalos de preferencia entre sí, o sea también entre los respectivos intervalos e intervalos de preferencia en cualquier combinación.

30 Los compuestos de fórmula (I) son térmicamente estables y se caracterizan por una actividad excelente como agente protector frente a la hidrólisis/captador de ácido en polímeros que contienen grupos éster.

35 Es objeto de la presente invención además un procedimiento para la preparación de carbodiimidas de acuerdo con la invención, según el cual fenilisocianatos trisustituídos de fórmula (II)

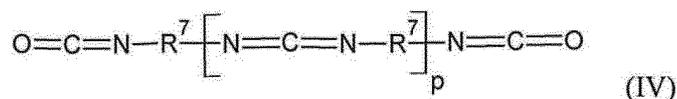


40 y de fórmula (III)



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 independientemente entre sí es alquilo $C_1 - C_{20}$, cicloalquilo $C_3 - C_{20}$, arilo $C_6 - C_{15}$ y/o aralquilo $C_7 - C_{15}$

45 y compuestos de fórmula (IV)



en la que es R^7 = alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cicloalquileo $\text{C}_5\text{-C}_{18}$, arileno sustituido con alquilo, aralquileo $\text{C}_7\text{-C}_{18}$, preferentemente arileno sustituido con alquilo y/o aralquileo $\text{C}_7\text{-C}_{18}$, y p es ≥ 2 ,

5 se carbodiimidizan con disociación de dióxido de carbono a temperaturas de 40 °C a 200 °C en presencia de catalizadores y eventualmente disolventes.

10 En el caso del arileno sustituido con alquilo se trata preferentemente de arileno sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, de manera especialmente preferente de arileno sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ mono- a trisustituido, de manera muy especialmente preferente triisopropilfenilo y/o tetrametilxilileno.

15 En el caso de los fenilisocianatos trisustituidos se trata preferentemente de isocianatos tales como 2,4,6-triisopropilfenilisocianato, 2,6-diisopropil-4-*terc*-butilfenilisocianato, 2,6-diisopropil-4-estearilfenilisocianato, 2,6-diisopropil-4-dodecilfenilisocianato, 2,4,6-tri-*terc*-butil-fenilisocianato, 2,4,6-tri-2-etilhexilfenilisocianato, 2,6-diisopropil-4-*n*-butilfenilisocianato, 2,4,6-tri-*n*-butilfenilisocianato, 2,4,6-tri-hexadecanilfenilisocianato y/o 2,4,6-trioctadecanilfenilisocianato.

Los fenilisocianatos trisustituidos pueden prepararse partiendo de anilinas trisustituidas.

20 Estas anilinas trisustituidas pueden prepararse (tal como conoce el experto) a través de alquilación de Friedel Crafts de anilina con el correspondiente alqueno, haloalcano, haloalquenbenzeno y/o halocicloalcano. Los derivados de diarilanilina pueden sintetizarse como alternativa también por ejemplo partiendo de la 2,6-dibromoanilina por medio de acoplamiento de Suzuki.

25 A continuación se hacen reaccionar estas anilinas trisustituidas con fosgeno para dar el correspondiente fenilisocianato trisustituido. Las anilinas trisustituidas usadas pueden obtenerse también comercialmente, por ejemplo por la empresa Lonza Group Ltd.

30 En el caso de los compuestos de fórmula (IV) se trata de sustancias habituales en el comercio, que pueden obtenerse por ejemplo por la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH por ejemplo con el nombre comercial Stabaxol® P 220, Stabaxol® P 100 o por ejemplo por la empresa Bayer MaterialScience AG por ejemplo con el nombre comercial Desmodur® W, Desmodur® I, Desmodur® 44 M y Desmodur® T.

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

40 Como catalizadores se prefieren en una forma de realización de la invención bases fuertes o compuestos de fósforo. Preferentemente se usan óxidos de fosfoleno, fosfolidinas u óxidos de fosfolina así como los correspondientes sulfuros. Además pueden usarse como catalizadores aminas terciarias, compuestos metálicos que reaccionan de manera básica, óxidos o hidróxidos, alcoholatos o fenolatos alcalinos, alcalinotérreos, sales metálicas de ácido carboxílico y compuestos organometálicos no básicos.

45 La carbodiimidación puede realizarse tanto en sustancia como también en un disolvente. En otra forma de realización de la invención se realiza la carbodiimidación en primer lugar en sustancia y a continuación en disolvente. Como disolvente pueden usarse por ejemplo bencinas, benceno y/o alquilbencenos.

50 Las carbodiimidadas obtenidas de acuerdo con la invención pueden purificarse eventualmente tras la reacción. La purificación de los productos brutos puede realizarse por medio de recristalización. Como disolventes adecuados para la recristalización pueden usarse por ejemplo alquilbencenos, alcoholes, cetonas, éteres o ésteres.

55 Es objeto de la presente invención además el uso de las carbodiimidadas de acuerdo con la invención como estabilizador, agente reticulador y/o compatibilizador en termoplásticos, tales como por ejemplo poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), en poliuretanos termoplásticos (TPU), copoliésteres, tal como el poliéster modificado de ciclohexanodiol y ácido tereftálico (PCTA), en elastómeros de poliésteres termoplásticos (TPE E), poli(ácido láctico) (PLA) y/o derivados de PLA, polihidroxialcanoatos (PHA), plásticos a base de almidón, poliamidas (PA), tales como por ejemplo poliamida 6, 6.6, 6.10, 6.12, 10, 11, 12, o en combinaciones, tal como por ejemplo combinaciones PA/PET o PHA/PLA.

60 Es objeto de la invención además el uso de las carbodiimidadas de acuerdo con la invención como agente protector frente a la hidrólisis en polioles a base de ésteres, tales como por ejemplo polioles petroquímicos o de base biológica, para espumas duras y blandas de poliuretano, adhesivos de poliuretano que contienen grupos éster,

lubricantes y/o aceites, tal como por ejemplo en aceites de transformadores y/o para aplicaciones CASE (Coatings Adhesives Sealants Elastomers) a base de poliuretano.

- 5 Es objeto de la presente invención además el uso de las carbodiimidias de acuerdo con la invención en forma sólida preferentemente para la dosificación de sólidos en máquinas de procesamiento que trabajan de manera continua, tales como por ejemplo prensas extrusoras de uno solo husillo, de doble husillo y de múltiples husillos, co-amasadoras que trabajan de manera continua (tipo Buss) y amasadoras que trabajan de manera discontinua, por ejemplo tipo Banbury y otros agregados habituales en la industria de polímeros.
- 10 Es objeto de la presente invención además el uso de las carbodiimidias de acuerdo con la invención en la fabricación de láminas de plástico, en particular láminas de PET, láminas de TPU y láminas PLA.

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

15 **Ejemplos de realización**

- Se sometieron a prueba una carbodiimida a base de tetrametilxililendiisocianato, que se hizo reaccionar con polietilenglicolmonometiléter, que puede obtenerse con la denominación Stabaxol® P 200 así como una bis-2,6-diisopropilfenil-carbodiimida (Stabaxol® I) de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH y una carbodiimida heteropolimérica a base de triisopropilfenildiisocianato y 2,6-diisopropilfenilisocianato (CDI 0) en comparación con la carbodiimida I de acuerdo con la invención a base de tetrametilxililendiisocianato, que se hizo reaccionar con triisopropilfenilisocianato así como una carbodiimida II a base de triisopropilfenildiisocianato y triisopropilfenilisocianato.
- 20
- 25 Las carbodiimidias mencionadas anteriormente se sometieron a prueba en cuanto a la acción de protección frente a la hidrólisis/de reducción del índice de acidez en polímeros a base de ésteres.

Preparación de las carbodiimidias I y II de acuerdo con la invención

- 30 En un matraz plano de cuello esmerilado de 500 ml calentado y relleno con nitrógeno se dispusieron bajo flujo de nitrógeno 400 g de carbodiimida a base de tetrametilxililendiisocianato (para carbodiimida I) o a base de triisopropilfenildiisocianato (para carbodiimida II) y 210 g de 2,4,6-triisopropilfenilisocianato y se calentó hasta 140 °C. Tras adición de 400 mg de óxido de 1-metil-fosfoleno se calentó la mezcla de reacción en el intervalo de 5 horas hasta 180 °C. A continuación se hizo reaccionar a 180 °C hasta que se había conseguido un contenido en NCO de < 1 %.
- 35

Ensayo de aplicación

Estabilidad térmica

- 40 Para la determinación de la estabilidad térmica se realizaron análisis termogravimétricos con un dispositivo de medición TGA de la empresa Mettler Toledo (TGA/SDTA851). Para ello se analizaron en cada caso 10 - 15 mg de muestra con nitrógeno con un programa de temperatura de 30 °C a 600 °C y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se evaluó la temperatura en °C al conseguir una pérdida de peso del 10 %.
- 45

Estabilidad frente a la hidrólisis de poli(tereftalato de etileno)

- 50 Para la determinación de la estabilidad frente a la hidrólisis se sometieron a ensayo probetas de PET con un 1,5 % en peso de carbodiimida tras el envejecimiento por hidrólisis a 120 °C en vapor saturado para determinar la resistencia a la tracción. Se evaluó la duración en días hasta que la resistencia a la tracción hubo conseguido el valor 0. Como comparación adicional se sometió a ensayo también el PET que no se estabilizó con carbodiimida.

Los resultados están representados en la tabla 1:

55

Tabla 1:

Carbodiimida	TGA de carbodiimida [°C]	Estabilidad frente a la hidrólisis de PET [días]
Ninguna carbodiimida (V)	-	2-3
Stabaxol® I(V)	240	7
Stabaxol® P 200 (V)	300	4-5
CDI 0 (V)	320	6-7
CDI I (V)	300	7
CDI II (erf)	360	6-7

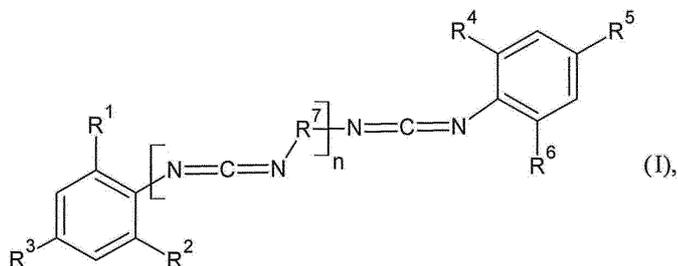
V = ejemplo de comparación, erf = de acuerdo con la invención

Resultados de ensayo

5 Los resultados de ensayo con las carbodiimidas (I) y (II) de acuerdo con la invención muestran que éstas en comparación con las carbodiimidas conocidas en el estado de la técnica presentan una actividad muy alta como agente protector frente a la hidrólisis/captador de ácido en polímeros a base de éster y/o en formulaciones a base de éster con al mismo tiempo estabilidad térmica muy buena o incluso mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Carbodiimidias de fórmula (I)



en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ independientemente entre sí son = alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₁₅ y/o aralquilo C₇-C₁₅,
 R⁷ es = arileno sustituido con alquilo C₁-C₄ trisustituido y
 n es un número entero de 4 a 500, de manera especialmente preferente de 4 - 50.

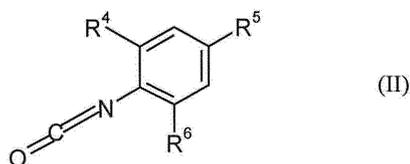
2. Carbodiimidias según la reivindicación 1, **caracterizadas por que** los restos R¹ a R⁶ dentro de la molécula son iguales.

3. Carbodiimidias según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** los restos R¹ a R⁶ son = isopropilo.

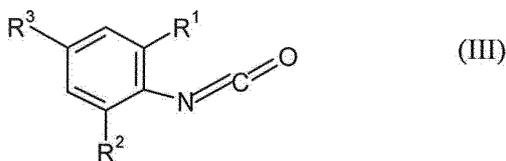
4. Carbodiimidias según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** se trata de mezclas de varias carbodiimidias.

5. Carbodiimidias según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** en el caso del arileno sustituido con alquilo C₁-C₄ se trata de trisopropilfenileno.

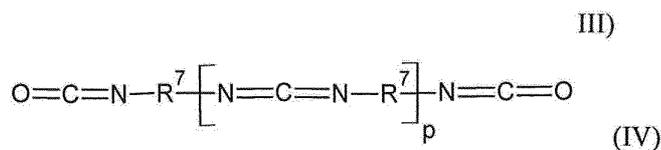
6. Procedimiento para la preparación de las carbodiimidias según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** fenilsocianatos trisustituidos de fórmula (II)



y de fórmula (III)



en las que R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₁₅ y/o aralquilo C₇-C₁₅,
 y compuestos de fórmula (IV)



en la que R⁷ es un arileno sustituido con alquilo C₁-C₄ trisustituido y p representa ≥ 2,
 se carbodiimidizan con disociación de dióxido de carbono a temperaturas de 40 a 200 °C en presencia de catalizadores y eventualmente de un disolvente.

7. Uso de las carbodiimidias según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 como estabilizador, agente reticulador y/o compatibilizador en plásticos que contienen grupos éster.

8. Uso de las carbodiimidias según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 como agente protector frente a la hidrólisis para polioles a base de éster, espumas duras y blandas de poliuretano, adhesivos de poliuretano que contienen grupos éster, lubricantes y/o aceites.
- 5 9. Uso de las carbodiimidias según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 para la dosificación de sólidos en máquinas de procesamiento que trabajan de manera continua o discontinua.
10. Uso de las carbodiimidias según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 para la fabricación de láminas de plástico, en particular láminas de PET, láminas de TPU y láminas de PLA.