

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 926**

51 Int. Cl.:

C07C 273/18 (2006.01)

C07C 275/40 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2014 PCT/EP2014/059578**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014 WO14184116**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2014 E 14722684 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2997010**

54 Título: **Nuevas carbodiimidias con grupos urea y/o uretano terminales, procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:

13.05.2013 EP 13167511

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

07.03.2018

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 2 657 926 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

Nuevas carbodiimidias con grupos urea y/o uretano terminales, procedimiento para su preparación y su uso

5 La invención se refiere a nuevas carbodiimidias con grupos urea y/o uretano terminales, a procedimientos para su preparación y a su uso como estabilizador en polioles a base de ésteres, en poli(tereftalato de etileno) (PET), en poli(tereftalato de butileno) (PBT), en poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), en copoliésteres, en elastómeros de poliéster termoplásticos (TPE E), en etileno-acetato de vinilo (EVA), en poli(ácido láctico) (PLA) y/o en derivados de PLA, en poli(adipato de butileno-tereftalatos) (PBAT), en poli(succinatos de butileno) (PBS), en polihidroxialcanoatos (PHA), en combinaciones, en triglicéridos, en poliuretanos termoplásticos, en elastómeros de poliuretano, en adhesivos de PU, en resinas de moldeo de PU, para revestimientos de PU o en espumas de PU.

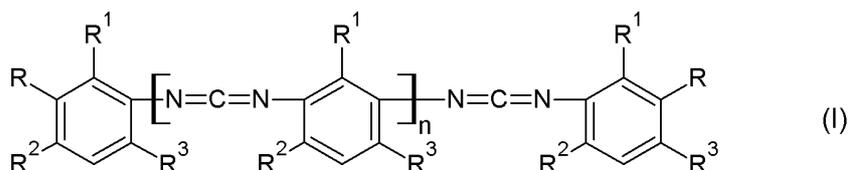
15 Las carbodiimidias han dado buen resultado en muchas aplicaciones, por ejemplo como agentes de protección frente a la hidrólisis para termoplásticos, polioles, poliuretanos, triglicéridos y aceites lubricantes etc.

20 Preferentemente se usan para ello monocarbodiimidias aromáticas estéricamente impedidas. Se conoce en este contexto sobre todo 2,6-diisopropilfenil-carbodiimida. Estas monocarbodiimidias tienen sin embargo el inconveniente de ser volátiles incluso a temperaturas bajas. Éstas no son estables térmicamente y pueden disociar sustancias volátiles, tóxicas. Otras carbodiimidias, tal como se describe en el documento EP 0 628 541 A1, se basan en materias primas especiales, que son muy caras de adquirir. Además, éstas tienen altas viscosidades a temperatura ambiente, que dificultan la manipulación con estas carbodiimidias. Además, en determinadas aplicaciones de PU, de PET, de PLA o de lubricante no es suficiente su reactividad y/o su acción estabilizadora en las concentraciones usadas de manera convencional. Las carbodiimidias poliméricas, que se basan en materias primas baratas, tal como se describe en los documentos DE-A 2248751 y US-A 2941983, no están suficientemente impedidas de manera estérica y no muestran en la mayor parte de los polímeros a base de ésteres ninguna acción de protección frente a la hidrólisis buena. Las carbodiimidias fuertemente impedidas de manera estérica, tal como por ejemplo aquellas a base de triisopropilfenilisocianato, son muy eficaces, sin embargo tienen puntos de fusión muy altos, no son solubles y no pueden introducirse o sólo con un gasto mecánico y temporal considerable en las sustancias de partida de los poliuretanos.

30 Por tanto, existe una necesidad de nuevas carbodiimidias, que no presenten los inconvenientes del estado de la técnica, dispongan de una alta estabilidad térmica y puedan usarse para la protección frente a la hidrólisis de polímeros a base de ésteres.

35 Sorprendentemente pudo lograrse este objetivo mediante el uso de determinadas carbodiimidias aromáticas.

Por tanto son objeto de la presente invención carbodiimidias con grupos urea y o uretano terminales de fórmula (I)



40 en la que

- R puede ser igual o distinto y se selecciona del grupo de restos -NHCONHR^I, -NHCONR^{II}R^{III} y -NHCOOR^{III}, en los que R^I y R^{II} son iguales o distintos y significan un resto alquilo C₁-C₂₂, cicloalquilo C₆-C₁₂, arilo C₆-C₁₈ o aralquilo C₆-C₁₈ y R^{III} significa igual a alquilo C₁-C₂₂, preferentemente alquilo C₁-C₆, de manera especialmente preferente metilo, etilo o i-propilo, cicloalquilo C₆-C₁₂, preferentemente cicloalquilo C₆, arilo C₆-C₁₈ o aralquilo C₆-C₁₈, así como un resto alquilo insaturado (por ejemplo un resto oleilo) con 2 - 22, preferentemente 12 - 20, de manera especialmente preferente 16 - 18 átomos de carbono, o significa un resto alcoxipolioxialquileo,
- R^I, R² y R³ en cada caso independientemente representan metilo o etilo, presentando cada anillo de benceno sólo un grupo metilo y
- es n = 0 a 20, preferentemente n = 1 a 10.

55 El contenido en carbodiimida (contenido en NCN, medido mediante titulación con ácido oxálico) de las carbodiimidias de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en del 2 - 14 % en peso.

60 Se prefieren carbodiimidias de fórmula (I) con R = -NHCOOR^{III}, en el que R^{III} es un resto alcoxipolioxialquileo, R^I, R² y R³ en cada caso independientemente representan metilo o etilo, presentando cada anillo de benceno sólo un grupo metilo y es n = 0 a 20, preferentemente n = 1 a 10, de manera especialmente preferente n = 1 a 4, de manera muy especialmente preferente n = 2 a 3. El contenido en carbodiimida de estas carbodiimidias preferentes se encuentra

preferentemente en del 2 - 10 % en peso, de manera especialmente preferente en del 4 - 8 % en peso, de manera muy especialmente preferente en del 5 - 7 % en peso.

5 Los restos alcoxipolioxialquileo preferentes son polietilenglicolmonometiléteres con masas molares de 200 - 600 g/mol, de manera especialmente preferente de 350 - 550 g/mol.

10 Igualmente se prefieren carbodiimidias de fórmula (I) con $R = -NHCOOR^{III}$, en el que R^{III} es igual a alquilo C_1-C_{22} , preferentemente alquilo C_1-C_6 , de manera especialmente preferente metilo, etilo o i-propilo, cicloalquilo C_6-C_{12} , preferentemente cicloalquilo C_6 y R^1 , R^2 y R^3 en cada caso independientemente representan metilo o etilo, presentando cada anillo de benceno sólo un grupo metilo y es $n = 0$ a 20, preferentemente $n = 1$ a 10, de manera especialmente preferente $n = 3$ a 8. El contenido en carbodiimida de estas carbodiimidias preferentes se encuentra preferentemente en del 4 - 13 % en peso, de manera especialmente preferente en del 10 - 13 % en peso.

15 Estas carbodiimidias preferentes de fórmula (I) con $R = -NHCOOR^{III}$, en el que R^{III} es igual a alquilo C_1-C_{22} , preferentemente alquilo C_1-C_6 , de manera especialmente preferente metilo, etilo o i-propilo, cicloalquilo C_6-C_{12} , preferentemente cicloalquilo C_6 y R^1 , R^2 y R^3 en cada caso independientemente representan metilo o etilo, presentando cada anillo de benceno sólo un grupo metilo y $n = 0$ a 20, preferentemente $n = 1$ a 10, de manera especialmente preferente $n = 3$ a 8, son sólidas y presentan puntos de ablandamiento >40 °C y son adecuadas por tanto de manera excelente para la estabilización de los polímeros a base de ésteres, que preferentemente se seleccionan del grupo de poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poliuretanos termoplásticos (TPU), copoliésteres, tales como el poliéster modificado de ciclohexanodiol y ácido tereftálico (PCTA), elastómeros de poliéster termoplásticos (TPE E), etileno-acetato de vinilo (EVA), poli(ácido láctico) (PLA) y/o derivados de PLA, polihidroxicanoatos (PHA), poli(adipato de butileno-tereftalato) (PBAT), poli(succinato de butileno) (PBS), o en combinaciones, tales como por ejemplo combinaciones de PA/PET o de PHA/PLA, lo que es igualmente objeto de la presente invención.

20 Para el procedimiento de acuerdo con la invención para la estabilización de los polímeros a base de ésteres se añaden las carbodiimidias de fórmula (I) con $R = -NHCOOR^{III}$, en el que R^{III} es igual a alquilo C_1-C_{22} , preferentemente alquilo C_1-C_6 , de manera especialmente preferente metilo, etilo o i-propilo, cicloalquilo C_6-C_{12} , preferentemente cicloalquilo C_6 y R^1 , R^2 y R^3 en cada caso independientemente representan metilo o etilo, presentando cada anillo de benceno sólo un grupo metilo y $n = 0$ a 20, preferentemente $n = 1$ a 10, de manera especialmente preferente $n = 3$ a 8, a los polímeros a base de ésteres seleccionados del grupo, que comprende poli(tereftalato de etileno)(PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poliuretanos termoplásticos (TPU), copoliésteres, tal como el poliéster modificado de ciclohexanodiol y ácido tereftálico (PCTA), elastómeros de poliéster termoplásticos (TPE E), etileno-acetato de vinilo (EVA), poli(adipato de butileno-tereftalato) (PBAT), poli(succinato de butileno) (PBS), poli(ácido láctico) (PLA) y/o derivados de PLA, polihidroxicanoatos (PHA), o en combinaciones, tales como por ejemplo combinaciones de PA/PET o de PHA/PLA por medio de unidades de dosificación de sólidos.

30 Las unidades de dosificación de sólidos en el sentido de la invención son preferentemente: prensa extrusora de un solo husillo, de doble husillo y de múltiples husillo, co-amasadoras que trabajan de manera continua (tipo Buss) y amasadoras que trabajan de manera discontinua, por ejemplo tipo Banbury y otras unidades habituales en la industria de polímeros.

35 La concentración de las carbodiimidias de fórmula (I) de acuerdo con la invención en los polímeros a base de ésteres es preferentemente del 0,1 - 5 % en peso, preferentemente del 0,5 - 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 - 2 % en peso.

40 En otra realización de la invención se prefieren aquellas carbodiimidias de fórmula (I) en las que R es igual a -NHCOOR^{III}, en el que R^{III} es un resto alquilo saturado y/o insaturado con 2 - 22, preferentemente de 12 - 20, de manera especialmente preferente de 16 - 18 átomos de carbono, y R¹, R² y R³ en cada caso independientemente representan metilo o etilo, presentando cada anillo de benceno sólo un grupo metilo y es n = 0 a 20, preferentemente n = 1 a 10, de manera especialmente preferente n = 1 a 4, de manera muy especialmente preferente n = 2 a 3. El contenido en carbodiimida de estas carbodiimidias preferentes se encuentra preferentemente en del 2 - 10 % en peso, de manera especialmente preferente en del 4 - 8 % en peso, de manera muy especialmente preferente en del 5 - 7 % en peso.

45 Las carbodiimidias de acuerdo con la invención presentan además preferentemente masas molares promedio (Mw) de 1000 - 5000 g/mol, preferentemente de 1500 - 4000 g/mol, de manera especialmente preferente de 2000 - 3000 g/mol.

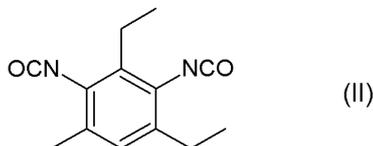
50 Además se prefieren carbodiimidias que presentan una polidispersidad $D = Mw/Mn$ de 1,2 - 2, de manera especialmente preferente de 1,4 - 1,8.

55 El contexto de la invención comprende todas las definiciones de restos, índices, parámetros y explicaciones anteriores y expuestas a continuación generales o mencionadas en intervalos de preferencia entre sí, o sea también

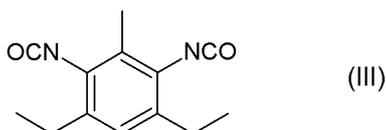
los respectivos intervalos e intervalos de preferencia en cualquier combinación.

Además es objeto de la presente invención la preparación de las carbodiimidas de acuerdo con la invención mediante la carbodiimidación de diisocianatos aromáticos de fórmula (II)

5



y/o de fórmula (III)



10

con disociación de dióxido de carbono a temperaturas de 80 °C a 200 °C en presencia de catalizadores y eventualmente disolventes y la posterior funcionalización terminal de los grupos NCO libres con aminas primarias o secundarias o alcoholes y/o alcoxipolioxialquilenalcoholes.

15

Preferentemente se usan mezclas de los diisocianatos de fórmulas (II) y (III), preferentemente en la proporción de 60 : 40 a 95 : 5, de manera especialmente preferente de 70 : 30 a 90 : 10.

20

Las diaminas aromáticas necesarias para la preparación de los diisocianatos pueden prepararse - tal como se conoce por el experto - a través de una alquilación de Friedel-Crafts de las correspondientes toluendiaminas con el correspondiente alqueno, o haloalcano. En el caso de las diaminas aromáticas se trata de compuestos habituales en el comercio, que pueden obtenerse por ejemplo por la empresa Lonza AG con el nombre comercial Lonzacure®.

25

A continuación se hacen reaccionar estas diaminas con fosgeno para dar el correspondiente diisocianato.

30

Para la preparación de las carbodiimidas de acuerdo con la invención pueden condensarse los diisocianatos de fórmula (II) y/o (III) a temperaturas elevadas, preferentemente temperaturas de 80 - 200 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 180 °C, de manera muy especialmente preferente de 120 - 140 °C, de manera conveniente en presencia de catalizadores con disociación de dióxido de carbono. Los procedimientos adecuados para ello se describen por ejemplo en el documento DE-A 1130594 y DE-A 11564021.

35

Como catalizadores para la preparación de los compuestos de fórmula (I) se prefieren en una forma de realización de la invención compuestos de fósforo. Como compuestos de fósforo se usan preferentemente óxidos de fosfoleno, fosfolidinas u óxidos de fosfolina así como los correspondientes sulfuros de fosfoleno. 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 ácidos carboxílicos y compuestos organometálicos no básicos.

40

La carbodiimidación puede realizarse tanto en sustancia como también en un disolvente. Como disolvente se usan preferentemente alquilbencenos, aceites de parafina, polietilenglicoldimetiléteres, cetonas o lactonas.

45

Cuando la mezcla de reacción tiene el contenido deseado en grupos NCO, que corresponde a un grado de condensación promedio de $n = 0$ a 20, preferentemente $n = 1$ a 10, se detiene habitualmente la policarbodiimidación.

50

En una forma de realización de la presente invención se reduce para ello la temperatura de la mezcla de reacción hasta de 50 - 120 °C, preferentemente de 60 - 100 °C, de manera especialmente preferente hasta de 80 - 90 °C y los catalizadores se separan por destilación con presión reducida. En una variante de preparación preferente de las carbodiimidas de acuerdo con la invención se separa por destilación a continuación el diisocianato en exceso a temperaturas de 150 - 200 °C, preferentemente de 160 - 180 °C. A continuación se hacen reaccionar los grupos isocianato terminales libres de las carbodiimidas con aminas alifáticas y/o aromáticas, alcoholes y/o alcoxipolioxialquilenalcoholes preferentemente en un bajo exceso de grupos -NH, -NH₂ y/o -OH, eventualmente en presencia de un catalizador de PU conocido por el experto, preferentemente aminas terciarias o compuestos de organoestaño, de manera especialmente preferente DBTL (dilaurato de dibutilestaño o DOTL (dilaurato de dioctilestaño)). La proporción de cantidad de sustancia de aminas, alcoholes y/o alcoxipolioxialquilenalcoholes con respecto a carbodiimidas se encuentra preferentemente en 1,005 - 1,05 : 1, de manera especialmente preferente en 1,01 - 1,03 : 1, con respecto a los grupos N=C=O existentes.

55

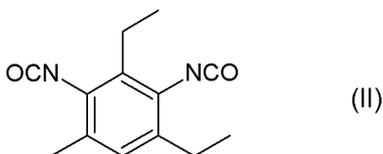
Como alcoholes se prefieren etanol y ciclohexanol.

En otra forma de realización de la presente invención, para la interrupción de la carbodiimidación se reduce la temperatura de la mezcla de reacción hasta de 50 - 120 °C, preferentemente de 60 - 100 °C, de manera especialmente preferente hasta de 80 - 90 °C y eventualmente tras la adición de un disolvente, preferentemente seleccionado del grupo de los alquilbencenos, de manera especialmente preferente tolueno, se hacen reaccionar los grupos isocianato terminales libres de las carbodiimidadas con aminas alifáticas y/o aromáticas, alcoholes y/o alcoxipolioxialquilenalcoholes preferentemente en una bajo exceso de grupos -NH, -NH₂ y/o -OH, eventualmente en presencia de un catalizador de PU conocido por el experto, preferentemente aminas terciarias o compuestos de organoestaño, de manera especialmente preferente DBTL (dilaurato de dibutilestaño o DOTL (dilaurato de dioctilestaño). La proporción de cantidad de sustancia de aminas, alcoholes y/o alcoxipolioxialquilenalcoholes con respecto a carbodiimidadas se encuentra preferentemente en 1,005 - 1,05 : 1, de manera especialmente preferente en 1,01 - 1,03 : 1, con respecto a los grupos N=C=O existentes.

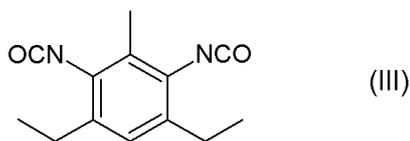
Tras completar la reacción se separa por destilación el catalizador y eventualmente el disolvente preferentemente a temperaturas de 80 - 200 °C con presión reducida.

Como alcoholes se prefieren etanol y ciclohexanol.

Además es objeto de la presente invención otro procedimiento para la preparación de las carbodiimidadas de acuerdo con la invención mediante una funcionalización terminal parcial, preferentemente a < 50 % de los grupos NCO libres con aminas primarias o secundarias o alcoholes y/o alcoxipolioxialquilenalcoholes en los diisocianatos aromáticos de fórmula (II)



y/o de fórmula (III)



y posterior carbodiimidación con disociación de dióxido de carbono a temperaturas de 80 °C a 200 °C en presencia de catalizadores y eventualmente disolventes.

Preferentemente se purifican las carbodiimidadas de acuerdo con la invención según su preparación. La purificación de los productos brutos puede realizarse de manera destilativa y/o por medio de extracción con disolventes. Como disolventes adecuados para la purificación pueden usarse preferentemente polietilenglicoldimetiléter, alquilbencenos, aceites de parafina, alcoholes, cetonas o ésteres. A este respecto se trata de disolventes habituales en el comercio.

Además es objeto de la presente invención una composición que contiene

- 40 - al menos un polímero a base de ésteres
- y
- al menos una carbodiimida de acuerdo con la invención de fórmula (I).

45 En el caso de los polímeros a base de ésteres se trata preferentemente de poliésterpolioles, poliuretanos termoplásticos a base de ésteres, elastómeros o espumas de poliuretano a base de ésteres, poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), copoliésteres, tal como el poliéster modificado de ciclohexanodiol y ácido tereftálico (PCTA), elastómeros de poliéster termoplásticos (TPE E), etileno-acetato de vinilo (EVA), poli(ácido láctico) (PLA) y/o derivados de PLA, polihidroxialcanoatos (PHA), poli(adipato de butileno-tereftalato) (PBAT), poli(succinato de butileno) (PBS) o en combinaciones, tales como preferentemente combinaciones de PA/PET o de PHA/PLA. Según esto se trata de polímeros que pueden obtenerse comercialmente.

55 En una forma de realización especialmente preferente de la invención se trata en el caso del polímeros que contienen grupos éster de poli(ácido láctico) (PLA).

A este respecto asciende la concentración de la carbodiimida de fórmula (I) de acuerdo con la invención en la composición de acuerdo con la invención preferentemente a del 0,1 - 5 % en peso, preferentemente a del 0,5 - 3 % en peso, de manera especialmente preferente a del 1 - 2 % en peso.

5 En el caso de los poliesterpolioles como polímeros a base de ésteres se trata preferentemente de compuestos de cadena larga, que presentan preferentemente un peso molecular (en g/mol) de hasta 2000, preferentemente entre 500 - 2000 y de manera especialmente preferente entre 500 - 1000.

10 El término poliesterpolioles en el sentido de la invención comprende a este respecto tanto dioles como también trioles de cadena larga, como también compuestos con más de tres grupos hidroxilo por molécula.

15 Es ventajoso cuando el poliesterpoliol presenta un índice de OH de hasta 200, preferentemente entre 20 y 150 y de manera especialmente preferente entre 50 y 115. En particular son adecuados los poliesterpolioles, que son productos de reacción de distintos polioles con ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos y/o polímeros de lactonas.

20 En el caso de los poliesterpolioles usados en el sentido de la invención se trata de compuestos habituales en el comercio, que pueden obtenerse por la empresa Bayer MaterialScience AG con el nombre comercial Baycoll® o Desmophen®.

25 Otro objeto de la presente invención es además un procedimiento preferente para la preparación de las carbodiimidas de fórmula (I) de acuerdo con la invención con $R = -NHCOOR^{III}$, en el que R^{III} es igual a alquilo C_1-C_{22} , preferentemente alquilo C_1-C_6 , de manera especialmente preferente metilo, etilo o i-propilo, cicloalquilo C_6-C_{12} , de manera especialmente preferente cicloalquilo C_6 y R^1 , R^2 y R^3 en cada caso independientemente representan metilo o etilo, presentando cada anillo de benceno sólo un grupo metilo y es $n = 0$ a 20, preferentemente $n = 1$ a 10, de manera especialmente preferente $n = 3$ a 8, en el que la masa fundida se peletiza tras la carbodiimidación y eventualmente purificación preferentemente en cintas de peletización. A este respecto pueden usarse sistemas de peletización habituales al igual que sistemas de granulación habituales. Éstos pueden obtenerse por ejemplo por la empresa Sandvik Holding GmbH o la empresa GMF Gouda.

30 Muy especialmente son adecuadas las carbodiimidas de fórmula (I) de acuerdo con la invención con $R = -NHCOOR^{III}$, en el que R^{III} es ciclohexilo.

35 Además es objeto de la presente invención el uso de las carbodiimidas de acuerdo con la invención en polioles a base de ésteres, poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), copoliésteres, tal como el poliéster modificado de ciclohexanodiol y ácido tereftálico (PCTA), elastómeros de poliéster termoplásticos (TPE E), etileno-acetato de vinilo (EVA), poli(ácido láctico) (PLA) y/o derivados de PLA, polihidroxialcanoatos (PHA), poli(adipato de butileno-tereftalato) (PBAT), poli(succinato de butileno) (PBS), en combinaciones, tales como por ejemplo combinaciones de PA/PET o PHA/PLA, en triglicéridos, preferentemente trioleato de trimetilolpropano (oleato de TMP), en formulaciones de aceite para la industria de lubricantes, en poliuretanos termoplásticos (TPU), en elastómeros de poliuretano, en adhesivos de PU, en resinas de moldeo de PU, en espumas de PU o en revestimientos de PU para madera, cuero, cuero sintético y materiales textiles como protección frente a la degradación hidrolítica. A este respecto se prefiere especialmente el uso en poli(ácido láctico) (PLA).

45 Los siguientes ejemplos sirven para la explicación de la invención.

Ejemplos de realización

50 Se sometieron a ensayo:

1) CDI (A): una carbodiimida líquida con un contenido en NCN de aprox. el 7,5 % en peso, a base de 1,3-bis-(1-metil-1-isocianatoetil)-benceno, funcionalizada terminalmente con polietilenglicolmonometiléter PEG 550 MME, preparada de manera análoga al ejemplo 2 en el documento EP-A 0 628 541, comparación.

55 2) CDI (B): una carbodiimida líquida de fórmula (I) con un contenido en NCN de aprox. el 6 % en peso, $n =$ aprox. 2, obtenida mediante reacción de una mezcla a base aprox. el 80 % en peso de 2,4-dietiltoluoldiisocianato, es decir del diisocianato de fórmula (II), y el 20 % en peso de 2,6-dietiltoluoldiisocianato, es decir del diisocianato de fórmula (III), funcionalizada terminalmente con polietilenglicol-monometiléter (PEG 550 MME de la empresa BASF SE), de acuerdo con la invención.

60 3) CDI (C): una carbodiimida de alta viscosidad con un contenido en NCN de aprox. el 14 % en peso, a base del 80 % en peso de 2,4-dietiltoluoldiisocianato, es decir del diisocianato de fórmula (II), y del 20 % en peso de 2,6-dietiltoluoldiisocianato, es decir del diisocianato de fórmula (III) con $n > 40$, no funcionalizada terminalmente (comparación).

65

4) CDI (D): una carbodiimida polimérica sólida con un contenido en NCN de aprox. el 13,5 % en peso a base de triisopropilfenildisocianato, funcionalizada terminalmente (comparación), que puede obtenerse por Rhein Chemie Rheinau GmbH con el nombre Stabaxol® P.

5) CDI (E): una carbodiimida sólida monomérica con un contenido en NCN de aprox. el 10,8 % en peso a base de 2,6-diisopropilfenildisocianato (comparación), que puede obtenerse por Rhein Chemie Rheinau GmbH con el nombre Stabaxol® I.

6) CDI (F): una carbodiimida sólida con un contenido en NCN de aprox. el 12,5 % en peso, a base de aprox. el 80 % en peso de 2,4-dietiltoluoldisocianato, es decir del diisocianato de fórmula (II), y del 20 % en peso de 2,6-dietiltoluoldisocianato, es decir del diisocianato de fórmula (III), funcionalizada terminalmente con etanol con n = aprox. 6, de acuerdo con la invención.

7) CDI (G): una carbodiimida sólida con un contenido en NCN de aprox. el 10,2 % en peso, a base de aprox. el 80 % en peso de 2,4-dietiltoluoldisocianato, es decir del diisocianato de fórmula (II), y del 20 % en peso de 2,6-dietiltoluoldisocianato, es decir del diisocianato de fórmula (III), funcionalizada terminalmente con ciclohexanol con n = aprox. 5, de acuerdo con la invención.

Polímeros a base de ésteres:

8) poliesterpoliol a base de ácido adípico (Desmophen® 2001 KS de Bayer MaterialScience AG).

9) poli(tereftalato de etileno) (PET) que puede obtenerse por la empresa Novapet.

10) poli(ácido láctico) (PLA, calidad para moldeo por inyección) que puede obtenerse por la empresa Nature Works LLC.

Preparación de la carbodiimida de acuerdo con la invención CDI (B)

En un matraz de cuatro cuellos de 250 ml calentado y relleno con nitrógeno se dispusieron bajo flujo de nitrógeno 92 g de una mezcla, que está constituida por aprox. el 20 % en peso de 2,6 dietiltoluoldisocianato y aprox. el 80 % en peso de 2,4-dietiltoluoldisocianato. Tras la adición de 50 mg de óxido de 1-metil-fosfoleno se calentó hasta 130 °C. A continuación se carbodiimidizó a 130 °C hasta que se hubo conseguido un contenido en NCO de aprox. el 12 % en peso. Después de separar de manera destilativa completamente el catalizador a una temperatura de aprox. 120 °C con vacío, se separó por destilación el diisocianato en exceso a una temperatura de aprox. 180 °C con vacío. Finalmente se enfrió la mezcla de reacción hasta aprox. 90 - 100 °C y se hicieron reaccionar los grupos NCO terminales con PEG 500 MME. El producto obtenido era un líquido claro, amarillo con un contenido en NCN de aprox. el 6 % en peso y una polidispersidad (Mw/Mn) de aprox. 1,5.

Preparación de la carbodiimida CDI (C)

En un matraz de cuatro cuellos de 250 ml calentado y relleno con nitrógeno se dispusieron bajo flujo de nitrógeno 150 g de una mezcla, que está constituida por aprox. el 20 % en peso de 2,6 dietiltoluoldisocianato y aprox. el 80 % en peso de 2,4-dietiltoluoldisocianato. Tras la adición de 50 mg de óxido de 1-metil-fosfoleno se calentó hasta 180 °C. A continuación se carbodiimidizó a 180 °C hasta que se hubo conseguido un contenido en NCO de < 1 % en peso. El producto obtenido era una masa fundida oscura, pegajosa, solidificada con un contenido en NCN de aprox. el 14 % en peso.

Preparación de la carbodiimida de acuerdo con la invención CDI (F) y CDI (G):

En un matraz de cuatro cuellos de 250 ml calentado y relleno con nitrógeno se dispusieron bajo flujo de nitrógeno 92 g de una mezcla, que está constituida por aprox. el 20 % en peso de 2,6 dietiltoluoldisocianato y aprox. el 80 % en peso de 2,4-dietiltoluoldisocianato. Tras la adición de 50 mg de óxido de 1-metil-fosfoleno se calentó hasta 130 °C. A continuación se carbodiimidizó a 130 °C hasta que se hubo conseguido un contenido en NCO de aprox. el 7 - 9 % en peso. Después de separar de manera destilativa completamente el catalizador a una temperatura de aprox. 120 °C con vacío, se separó por destilación el diisocianato en exceso a una temperatura de aprox. 180 °C con vacío. Finalmente se enfrió la mezcla de reacción hasta aprox. 70 - 80 °C y se hicieron reaccionar los grupos NCO terminales tras la adición de tolueno como disolvente con etanol (CDI F) o ciclohexanol (CDI G). Tras la separación destilativa del disolvente se obtuvieron sólidos con un contenido en NCN de aprox. el 12,5 % en peso (CDI F) o el 10,2 % en peso (CDI G) y una polidispersidad (Mw/Mn) de aprox. 1,8.

Estabilidad térmica

Para el estudio de la estabilidad térmica se introdujeron mediante agitación a 80 °C el 1 % en peso de las carbodiimidias mencionadas anteriormente en poliesterpoliol con un índice de acidez inicial de aprox. 0,9 mg de KOH/g y se agitó posteriormente durante 3 h a esta temperatura. La fase gaseosa se sometió a estudio por medio

de CG-EM para determinar las sustancias de disociación (isocianatos). Los resultados se representan en la tabla 1:

Carbodiimida	Detección de sustancias de disociación (isocianatos)
CDI (A) (V)	Negativa
CDI (B) (erf)	Negativa
V = ejemplo de comparación, erf = de acuerdo con la invención	

5 A partir de la tabla 1 es evidente que la carbodiimida de acuerdo con la invención CDI (B) presenta una excelente estabilidad térmica, que puede compararse con CDI (A).

Reducción del índice de acidez en poliesterpoliol

10 Tal como se sabe, puede comprobarse la acción de un agente de protección frente a la hidrólisis a base de carbodiimidias estéricamente impedidas en poliesterpolioles líquidos por medio de reducción del índice de acidez.

15 La reducción del índice de acidez en la composición de acuerdo con la invención se comprobó aplicando la CDI (B) de acuerdo con la invención en comparación con la CDI (A) conocida por el estado de la técnica a un poliesterpoliol a base de ácido adípico (Desmophen® 2001 KS de Bayer MaterialScience AG).

15 Para ello se introdujeron mediante agitación a 80 °C el 1 % en peso de las carbodiimidias mencionadas anteriormente en poliesterpoliol con un índice de acidez inicial de aprox. 0,9 mg de KOH/g y se midió en intervalos regulares el índice de acidez.

20 Los resultados se representan en la tabla 2:

Carbodiimida en Desmophen® 2001 KS	índice de acidez [mg de KOH/g] tras 0 min	índice de acidez [mg de KOH/g] tras 30 min	índice de acidez [mg de KOH/g] tras 60 min	índice de acidez [mg de KOH/g] tras 120 min	índice de acidez [mg de KOH/g] tras 240 min	índice de acidez [mg de KOH/g] tras 480 min
CDI (B) (erf)	0,86	0,63	0,52	0,38	0,21	0,12
CDI (A) (V)	0,87	0,69	0,55	0,42	0,35	0,28
V = ejemplo de comparación, erf = de acuerdo con la invención						

25 Los resultados muestran que el ácido residual del poliesterpoliol con la carbodiimida de acuerdo con la invención a pesar del contenido en NCN más bajo sorprendentemente se degrada de manera claramente más rápida que en el caso de la composición que contiene la CDI (A) conocida según el estado de la técnica.

Protección frente a la hidrólisis en poli(tereftalato de etileno) (PET)

30 Para la evaluación de la acción de protección frente a la hidrólisis en PET se dispersó en cada caso el 1,5 % en peso de las carbodiimidias sometidas a estudio por medio de una prensa extrusora de doble husillo de laboratorio ZSK 25 de la empresa Werner & Pfeleiderer antes de la medición descrita a continuación en PET. A partir de los granulados obtenidos se fabricaron entonces las probetas normalizadas F3 usadas para la medición de la resistencia a la rotura en una máquina de moldeo por inyección del tipo Arburg Allrounder 320 S 150 - 500.

35 Para el ensayo de hidrólisis se almacenaron estas probetas normalizadas F3 en vapor de agua a una temperatura de 110 °C y se midió su resistencia a la rotura en MPa.

Los resultados están enumerados en la tabla 3:

Resistencia a la rotura (MPa)	Ejem. 1 (vgl.) (PET)	Ejem. 2 (vgl.) (PET, 1 x extruido)	Ejem. 3 (vgl.) (PET/CDI A)	Ejem. 4 (vgl.) (PET/CDI D)	Ejem. 5 (erf.) (PET/CDI F)	Ejem. 6 (erf.) (PET/CDI G)
0 días	84	62	82	88	80	89
1 día	73	41	62	76	77	77
2 días	72	21	-	-	-	-
3 días	50	0	2	76	72	71
4 días	25		0	70	68	68
5 días	8			37	37	46
vgl. = ejemplo de comparación, erf. = de acuerdo con la invención						

40

Protección frente a la hidrólisis en poli(ácido láctico) (PLA)

5 Para la evaluación de la acción de protección frente a la hidrólisis en PLA se dispersó en cada caso el 1,0 % o bien el 1,5 % en peso de las carbodiimidadas sometidas a estudio por medio de una prensa extrusora de doble husillo de laboratorio ZSK 25 de la empresa Werner & Pfleiderer antes de la medición descrita a continuación en PLA. A partir de los granulados obtenidos se fabricaron entonces las probetas normalizadas F3 usadas para la medición de la resistencia a la rotura en una máquina de moldeo por inyección del tipo Arburg Allrounder 320 S 150 - 500.

10 Para el ensayo de hidrólisis se almacenaron estas probetas normalizadas F3 en agua a una temperatura de 65 °C y se midió su resistencia a la rotura.

Los resultados están enumerados en la tabla 4:

Resistencia a la rotura (MPa)	Ejem. 7 (vgl.) (PLA)	Ejem. 8 (vgl.) (PLA, CDI E) 1,0 %/1,5 %	Ejem. 9 (vgl.) (PLA, CDI D) 1,0 %/1,5 %	Ejem. 10 (erf.) (PET, CDI F) 1,0 %/1,5 %
0 días	76	75/73	77/74	77/75
1 día	63	67/-	-	-
2 días	47	69/-	-	-
3 días	25	58/-	73/73	74/75
4 días	7	32/-	61/71	-
5 días	0	-	-	-
7 días		0/46	8/43	50/74
8 días		-/37	0/35	41/-
9 días		-/19	-/21	23/74
10 días		-/10	-/15	8/74
15 días		-/0	-/0	0/63
18 días				-/53

vgl. = ejemplo de comparación, erf.= de acuerdo con la invención
% = indicación en % en peso

15 Las indicaciones en la tabla 4 corresponden a los valores con respecto al 1,0 % / 1,5 % de la correspondiente CDI.

20 Los resultados de las tablas 3 y 4 muestran que las carbodiimidadas de acuerdo con la invención en comparación con el estado de la técnica muestran una excelente protección frente a la hidrólisis en PET y PLA. Además tienen éstas la ventaja de que éstas se basan en una base de materia prima más favorable y son claramente menos costosa de preparar.

Ensayos para determinar la capacidad de peletización y capacidad de dosificación de las carbodiimidadas sólidas

25 Para la aclaración de la capacidad de confección, manipulación y capacidad de dosificación de las distintas carbodiimidadas sólidas se compararon éstas con respecto al aspecto, capacidad de peletización y punto de ablandamiento. Los puntos de ablandamiento se determinaron por medio de un banco de Koffler.

30 Los resultados están enumerados en la tabla 5:

Carbodiimida	Aspecto (a TA)	Capacidad de peletización	Capacidad de dosificación (T a 40 °C)	Punto de ablandamiento (°C)
CDI (C), vgl.	masa dura, adhesiva	no posible	no posible	< 20
CDI (D), vgl.	sólido, quebradizo	muy buena	satisfactoria	aprox. 50
CDI (E), vgl.	sólido, a modo de cera	no posible	suficiente	< 40
CDI (F), erf.	sólido, quebradizo	muy buena	buna	> 50
CDI (G), erf.	sólido, quebradizo	muy buena	muy buena	> 60

vgl. = ejemplo de comparación, erf.= de acuerdo con la invención

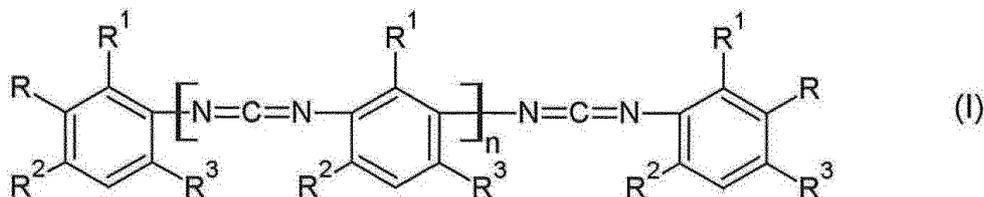
Los resultados a partir de la tabla 5 muestran de manera unívoca que las carbodiimidadas de acuerdo con la invención a base de dietiltoluoldiisocianato con caperuza terminal de etanol o ciclohexanol a pesar del grado de polimerización

más bajo en comparación con la carbodiimida polimérica a base de dietiltoluido-diisocianato (no funcionalizada terminalmente) presentan una capacidad de peletización excelente y un alto punto de ablandamiento y con ello implica ventajas durante la confección y dosificación del sólido en la estabilización de los polímeros a base de ésteres.

5

REIVINDICACIONES

1. Carbodiimidas con grupos urea y/o uretano terminales de fórmula



- 10
- en la que R puede ser igual o distinto y se selecciona del grupo de restos -NHCONHR^I, -NHCONR^{II} y -NHCOOR^{III}, en donde R^I y R^{II} son iguales o distintos y significan un resto alquilo C₁-C₂₂, cicloalquilo C₆-C₁₂, arilo C₆-C₁₈ o aralquilo C₆-C₁₈ y R^{III} corresponde a alquilo C₁-C₂₂, cicloalquilo C₆-C₁₂, arilo C₆-C₁₈ o aralquilo C₆-C₁₈, o a un resto alquilo insaturado con 2-22 átomos de carbono, o a un resto alcóxipolioxialquileno,
 - R^I, R^{II} y R^{III} en cada caso independientemente representan metilo o etilo, presentando cada anillo de benceno sólo un grupo metilo y
 - significa n = 0 a 20.

15 2. Carbodiimidas según la reivindicación 1, **caracterizadas por que** R es un resto -NHCOOR^{III} con R^{III} un alcóxipolioxialquileno o un resto alquilo insaturado con 18 átomos de carbono, y R^I, R^{II} y R^{III} en cada caso independientemente representan metilo o etilo, presentando cada anillo de benceno sólo un grupo metilo y n = 0 a 20, preferentemente n = 1 a 10, de manera especialmente preferente n = 1 a 4, de manera muy especialmente preferente n = 2 a 3.

20 3. Carbodiimidas según la reivindicación 1, **caracterizadas por que** R significa un resto -NHCOOR^{III}, en el que R^{III} es un alquilo C₁-C₂₂, preferentemente alquilo C₁-C₆, de manera especialmente preferente metilo, etilo o i-propilo, cicloalquilo C₆-C₁₂, preferentemente cicloalquilo C₆, y R^I, R^{II} y R^{III} en cada caso independientemente representan metilo o etilo, presentando cada anillo de benceno sólo un grupo metilo y n = 0 a 20, preferentemente n = 1 a 10, de manera especialmente preferente n = 3 a 8.

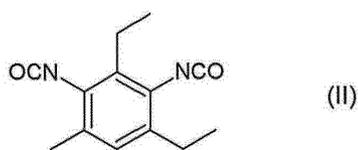
25 4. Carbodiimidas según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizadas por que** R^{III} es un polietilenglicolmonometiléter con masas molares de 200 - 600 g/mol, preferentemente de 350 - 550 g/mol.

30 5. Carbodiimidas según la reivindicación 2, **caracterizadas por que** el contenido en NCN en la carbodiimida asciende a del 2 - 14 % en peso, preferentemente a del 4 - 10 % en peso, de manera especialmente preferente a del 4 - 8 % en peso, en particular preferentemente a del 5 - 7 % en peso.

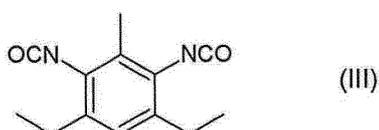
35 6. Carbodiimidas según la reivindicación 3, **caracterizadas por que** el contenido en NCN en la carbodiimida asciende a del 2 - 14 % en peso, preferentemente a del 4 - 14 % en peso, de manera especialmente preferente a del 10-13 % en peso.

40 7. Carbodiimidas según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas por que** presentan masas molares promedio (Mw) de 1000 - 5000 g/mol, preferentemente de 1500 - 4000 g/mol, de manera especialmente preferente de 2000 - 3000 g/mol.

45 8. Procedimiento para la preparación de las carbodiimidas según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** se carbodiimidan diisocianatos de fórmula



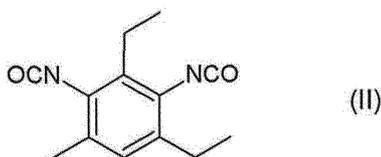
y/o de fórmula



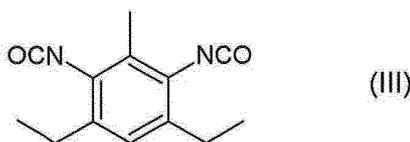
con disociación de dióxido de carbono a temperaturas de 80 °C a 200 °C en presencia de catalizadores y eventualmente disolventes y a continuación se funcionalizan de manera terminal las funcionalidades NCO libres con

aminas primarias o secundarias o alcoholes.

9. Procedimiento para la preparación de las carbodiimidias según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** en primer lugar se realiza una funcionalización terminal parcial, preferentemente al 50 % de los grupos NCO libres con aminas primarias o secundarias o alcoholes y/o alcoxipolioxialquilenalcoholes en los diisocianatos aromáticos de fórmula (II)



10 y/o de fórmula (III)



15 y a continuación se realiza una carbodiimidación con disociación de dióxido de carbono a temperaturas de 80 °C a 200 °C en presencia de catalizadores y eventualmente disolventes.

10. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** la carbodiimidación se realiza a temperaturas de 80 - 200 °C, preferentemente de 120 - 140 °C, preferentemente en presencia de un catalizador, y a continuación eventualmente tras la separación por destilación del catalizador a temperaturas de 50 - 120 °C y del diisocianato que no ha reaccionado, se hacen reaccionar a temperaturas de 160 - 180 °C los grupos NCO restantes de la carbodiimida con aminas alifáticas y/o aromáticas, alcoholes y/o alcoxipolioxialquilenalcoholes, preferentemente polietilenmonometiléter y/o alcohol oleílico, a temperaturas de 80 - 140 °C eventualmente en presencia de un catalizador de PU.

11. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** la carbodiimidación se realiza a temperaturas de 80 - 200 °C, preferentemente de 120 - 140 °C, preferentemente en presencia de un catalizador, a continuación para interrumpir la carbodiimidación se reduce la temperatura de la mezcla de reacción hasta de 50 - 120 °C, preferentemente de 60 - 100 °C, de manera especialmente preferente hasta de 80 - 90 °C y eventualmente tras la adición de un disolvente, preferentemente seleccionado del grupo de los alquilbencenos, de manera especialmente preferente tolueno, reaccionan los grupos isocianato terminales libres de las carbodiimidias con aminas alifáticas y/o aromáticas, alcoholes y/o alcoxipolioxialquilenalcoholes.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 9, **caracterizado por que** se carbodiimida una mezcla de diisocianatos de fórmulas (II) y (III) en la proporción de 70 : 30 a 9 : 10.

13. Procedimiento según la reivindicación 8 para la preparación de las carbodiimidias según la reivindicación 3, **caracterizado por que** tras la carbodiimidación, la masa fundida se peletiza en cintas de peletización.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado por que** en las carbodiimidias según la reivindicación 3, es R^{III} = ciclohexilo.

15. Composición que contiene

45 - al menos un polímero a base de ésteres, preferentemente seleccionado del grupo de los poliesterpolioles, de los poliuretanos termoplásticos a base de ésteres, de los elastómeros de poliuretano, de los adhesivos de PU, de las resinas de moldeo de PU, de los poli(tereftalatos de etileno) (PET), de los poli(tereftalatos de butileno) (PBT), de los poli(tereftalatos de trimetileno) (PTT), copoliésteres, de los elastómeros de poliéster termoplásticos (TPE E), de los etileno-acetatos de vinilo (EVA), de los poli(ácidos lácticos) (PLA), de los poli(adipato de butileno-tereftalatos) (PBAT), de los poli(succinatos de butileno) (PBS), de los derivados de PLA y/o de los polihidroxicanoatos (PHA)

y

- al menos una carbodiimida según una de las reivindicaciones 1 a 7.

16. Composición según la reivindicación 15, **caracterizada por que** la concentración de la carbodiimida asciende a del 0,1 - 5 % en peso, preferentemente a del 0,5 - 3 % en peso, de manera especialmente preferente a del 1 - 2 % en peso.

17. Procedimiento para la preparación de las composiciones según las reivindicaciones 15 o 16, **caracterizado por que** se añaden carbodiimidias según la reivindicación 3 a los polímeros a base de ésteres seleccionados del grupo, que comprende poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poliuretanos termoplásticos (TPU), copoliésteres, tal como el poliéster modificado de ciclohexanodiol y ácido tereftálico (PCTA), elastómeros de poliéster termoplásticos (TPE E), etileno-acetato de vinilo (EVA), poli(ácido láctico) (PLA), poli(adipato de butileno-tereftalatos) (PBAT), poli(succinatos de butileno) (PBS), derivados de PLA y/o polihidroxialcanoatos (PHA) por medio de unidad de dosificación de sólidos.
- 5
18. Uso de las carbodiimidias según una de las reivindicaciones 1 a 7 en polioles a base de ésteres, en poli(tereftalato de etileno) (PET), en poli(tereftalato de butileno) (PBT), en poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), en copoliésteres, en elastómeros de poliéster termoplásticos (TPE E), en etileno-acetato de vinilo (EVA), en poli(ácido láctico) (PLA) y/o en derivados de PLA, en poli(adipato de butileno-tereftalatos) (PBAT), en poli(succinatos de butileno) (PBS), en polihidroxialcanoatos (PHA), en combinaciones, en triglicéridos, preferentemente trioleato de trimetilolpropano (oleato de TMP), en formulaciones de aceite para la industria de lubricantes, en poliuretanos termoplásticos (TPU), en elastómeros de poliuretano, en adhesivos de PU, en resinas de moldeo de PU, en espumas de PU o en revestimientos de PU para madera, cuero, cuero sintético y materiales textiles, como protección frente a la degradación hidrolítica.
- 10
- 15
19. Uso de las carbodiimidias según una de las reivindicaciones 1 a 7 en poli(ácido láctico) (PLA).