

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 180**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28	(2006.01)
C08G 18/36	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)
C07C 267/00	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)
C08K 5/29	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2011 PCT/EP2011/058219**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2011 WO11144717**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2011 E 11720517 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2571915**

54 Título: **Carbodiimidias de base biológica, un procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:

21.05.2010 EP 10163621

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

08.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAUFER, WILHELM;
ECKERT, ARMIN;
ORSINI, FRANCO y
EIBEN, ROBERT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 658 180 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

Carbodiimidias de base biológica, un procedimiento para su preparación y su uso

5 La invención se refiere a nuevas carbodiimidias de base biológica, a un procedimiento para su preparación y a su uso. En el caso de las carbodiimidias de base biológica de acuerdo con la invención se trata del producto de reacción de al menos una carbodiimida y un compuesto de H ácido aislado de materias primas renovables o preparado a partir de las mismas con una funcionalidad > 1 y/o un éster de ácido hidroxicarboxílico con 2-24 átomos de carbono.

10 Las carbodiimidias orgánicas se conocen y se usan por ejemplo como estabilizador frente a la degradación hidrolítica de compuestos que contienen grupos éster. El campo de aplicación principal son por ejemplo productos de poliadición y de policondensación, sobre todo poliuretanos y poliésteres termoplásticos.

15 En caso de polímeros se vuelve cada vez más importante recurrir a materias primas naturales, tal como por ejemplo polioles de base biológica (polioles de aceite natural, biopolioles). Así ha puesto en marcha por ejemplo el gobierno de los EE.UU. en 2002 un nuevo programa, según el cual tales productos deben declararse como producto "verde" cuando éstos presentan en el campo de aplicación pretendido en este caso de los poliuretanos para el aislamiento de casas más del 7 % de una materia prima de base biológica. Los biopolioles no pueden sustituir desgraciadamente sin más a los polioles de petróleo, dado que éstos pueden tener inconvenientes en relación a la viscosidad, funcionalidad definida (grupos OH por molécula), comportamiento frente al envejecimiento, olor y otros factores.

20 Estos "productos verdes" se han aprovechado entretanto también en la preparación de poliuretanos y espumas, véanse los documentos US-A-7125950, US-A-7566406.

25 Por tanto existe una necesidad de hacer útiles estos "productos verdes" también en el sector de los estabilizadores frente a la hidrólisis.

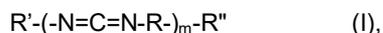
30 Por tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar nuevas carbodiimidias que pudieran clasificarse como producto "verde" y presentaran propiedades igual de buenas que las carbodiimidias conocidas según el estado de la técnica.

35 El objetivo en el que se basa esta invención pudo lograrse mediante las nuevas carbodiimidias modificadas, que son de base biológica.

40 Por tanto, objeto de la presente invención son carbodiimidias de base biológica, que pueden obtenerse a partir de la reacción de al menos una carbodiimida y al menos de un compuesto de H ácido aislado de materias primas renovables o preparados a partir de las mismas con una funcionalidad >1 y más de 4 átomos de carbono y/o un éster de ácido hidroxicarboxílico.

45 Las carbodiimidias adecuadas en el contexto de la presente invención son en particular carbodiimidias monoméricas o poliméricas.

Las carbodiimidias en el sentido de la invención son preferentemente compuestos de fórmula general



en la que

50 R significa un resto aromático, alifático, cicloalifático o aralifático, que puede llevar en el caso de un resto aromático o de un resto aralifático en al menos una posición orto, preferentemente en las dos posiciones orto con respecto al átomo de carbono aromático, que lleva el grupo carbodiimida, sustituyentes alifáticos y/o cicloalifáticos con al menos 2 átomos de carbono, preferentemente restos alifáticos ramificados o cíclicos con al menos 3 átomos de carbono, en particular grupos isopropilo,

55 $R^1 =$ alquilo C_1-C_{18} , cicloalquilo C_5-C_{18} , arilo, aralquilo C_7-C_{18} o $R-NCO$, $R-NHCONHR^1$, $R-NHCONR^1R^2$ o $RNHCOOR^3$ y

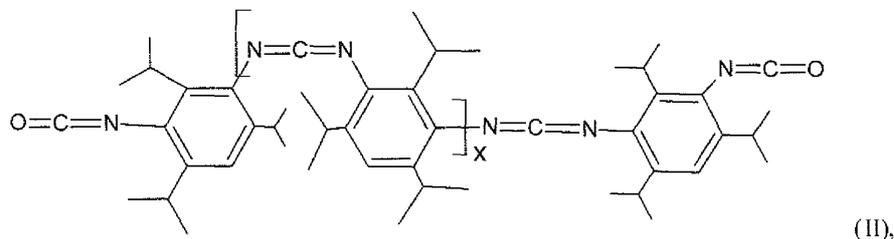
60 R'' significa $-NCO$, en la que en R^1 independientemente entre sí R^1 y R^2 son iguales o distintos y representan un resto alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_6-C_{10} o aralquilo C_7-C_{18} y R^3 tiene uno de los significados de R^1 o significa un resto poliéster o un resto poliamida, tal como por ejemplo éster de acetato o butílico y/o benzoico y m corresponde a un número entero de 1 a 5.000, preferentemente de 1 a 500.

65 En el caso de los restos R se trata en los restos aromáticos preferentemente de un resto arilo. En los restos aralifáticos se trata preferentemente de un resto aralquilo C_7-C_{18} , pudiendo estar unido en el resto aralquilo el grupo "N=C=N" tanto a través del resto alquilo como también a través del resto arilo, en los restos alifáticos se trata de alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, eventualmente sustituido y

en los restos cicloalifáticos se trata de cicloalquilo o bicicloalquilo C₅-C₁₉ eventualmente sustituido.

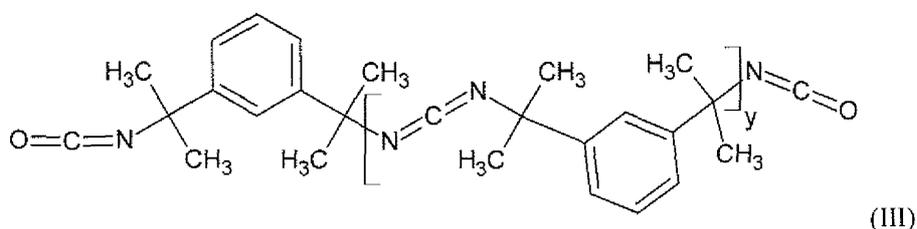
Son especialmente adecuadas las carbodiimidas de fórmula general (II), que están sustituidas en las posiciones orto con respecto al grupo carbodiimida con isopropilo y que están sustituidas en la posición para con respecto al grupo carbodiimida igualmente con isopropilo, tales como por ejemplo

5



con $x = 1$ a 50, preferentemente 2-20.

10 En otra forma de realización preferente de la invención se trata en el caso de la carbodiimida de un compuesto de fórmula (III)



15 con $y = 1$ a 20, preferentemente 2 - 8.

Además pueden usarse también carbodiimidas alifáticas poliméricas, por ejemplo a base de isoforondiisocianato o dicitclohexilmetan-4,4'-di-isocianato (H12-MDI = MDI hidrogenado).

20 En el caso de las carbodiimidas mencionadas anteriormente se trata de compuestos que pueden obtenerse comercialmente, que pueden obtenerse comercialmente por ejemplo en Rhein Chemie Rheinau GmbH con el nombre comercial Stabaxol® P100 (contenido de N-C-N: 13-14 %), Stabaxol® P400, (contenido de N-C-N: 13-14 %) y Stabaxol® P 220 (contenido de N-C-N: 13-14 %). También los productos comercializados por la empresa Raschig con la denominación Stabilisator 9000 y 11000 pueden usarse en el contexto de la presente invención.

25 Igualmente es posible también la preparación de las carbodiimidas según el procedimiento descrito por ejemplo en el documento US 2.941.956 o mediante la condensación de diisocianatos con disociación de dióxido de carbono a temperaturas elevadas, por ejemplo a de 40 °C a 200 °C, en presencia de catalizadores. Los procedimientos adecuados se describen en el documento DE-A-11 30 594 y en el documento FR 1 180 370. Como catalizadores han dado buen resultado por ejemplo 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, sales metálicas de ácidos carboxílicos y compuestos organometálicos no básicos.

35 Para la preparación de las carbodiimidas y/o policarbodiimidas usadas son adecuados todos los isocianatos, usándose en el contexto de la presente invención preferentemente carbodiimidas y/o policarbodiimidas que están constituidas por isocianatos aromáticos sustituidos con alquilo C₁ a C₄, tal como por ejemplo 2,6-diisopropilfenilisocianato, 2,4,6-triisopropilfenil-1,3-diisocianato, 2,4,6-trietilfenil-1,3-diisocianato, 2,4,6-trimetilfenil-1,3-diisocianato, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 3,3',5,5'-tetraisopropil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, tetrametilxiloldiisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, 4,4'-difenildimetil-metandiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4-tolilendiisocianato, 2,6-tolilendiisocianato, una mezcla de 2,4-tolilendiisocianato y 2,6-tolilendiisocianato, hexametilendiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, xililendiisocianato, isoforondiisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, metilciclohexandiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, 2,6-diisopropilfenilendisocianato y 1,3,5-triisopropilbencen-2,4-diisocianato o sus mezclas, o se basan en aralquileno sustituido, tal como 1,3-bis-(1-metil-1-isocianatoetil)-benceno. Se prefiere especialmente cuando las carbodiimidas y/o policarbodiimidas se basan en 2,4,6-triisopropilfenil-1,3-diisocianato.

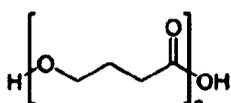
Las policarbodiimidas pueden contener además, cuando se han preparado éstas a partir de isocianatos, aún grupos NCO reactivos y isocianatos monoméricos unidos de manera compleja.

50 En otra forma de realización de la presente invención es también posible usar una mezcla de distintas carbodiimidas. Cuando se usa una mezcla de carbodiimidas, entonces pueden seleccionarse las carbodiimidas usadas del grupo de

las carbodiimidas monoméricas y/o poliméricas, remitiéndose a las realizaciones anteriores en cuanto a los compuestos de fórmulas generales (I) a (III).

5 El término funcionalidad en el sentido de la invención comprende sólo los grupos reactivos que pueden reaccionar con isocianatos para dar derivados de uretano y/o urea sustituidos.

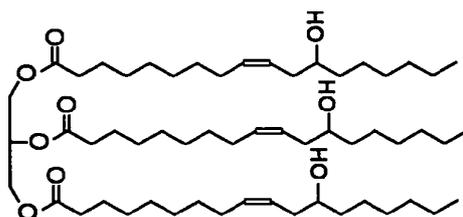
10 En el caso de los ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos en el sentido de la invención se trata preferentemente de ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos con 2-24 átomos de carbono, tal como por ejemplo ácido oligoláctico, y/o polihidroxibutiratos de fórmula (IV)



con n = 2 -20.

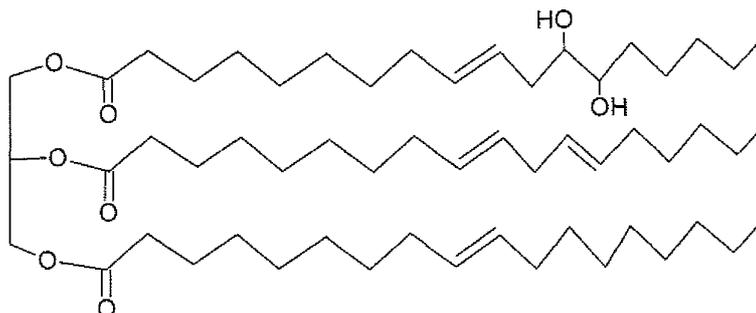
15 En el caso de los compuestos de H ácido aislados de materias primas renovables con una funcionalidad >1 se trata preferentemente de polioles naturales (polioles biológicos), tal como por ejemplo aceite de ricino, talloil, almidón y/o azúcar. En el caso de los compuestos mencionados anteriormente se trata de sustancias habituales en el comercio.

20 Los biopolioles presentan en la mayoría de los casos la estructura de triglicérido típica del aceite vegetal. A diferencia de los polioles preparados de manera petroquímica (polioles de petróleo), éstos no presentan ninguna cadena larga de óxido de etileno (OE) u óxido de propileno (OP). Los biopolímeros no son además tan homogéneos como los polioles de petróleo, están presentes también en la mayoría de los casos aún dobles enlaces, tal como por ejemplo en el aceite de ricino (representado a continuación de manera idealizada).



25 En el caso de los compuestos de H ácido preparados a partir de materias primas renovables con una funcionalidad >1 se trata preferentemente de polioles de aceites vegetales, tal como por ejemplo aceite de colza, aceite de soja, representado a continuación de manera idealizada

30



y/o de ácidos grasos insaturados, tal como por ejemplo ácido oleico.

35 En el caso del compuesto mencionado anteriormente se trata de sustancias habituales en el comercio, que pueden obtenerse por ejemplo por la empresa Cargill y/o Urethane Soy Systems.

40 La conversión a partir de aceites vegetales o bien a partir de ácidos grasos insaturados puede realizarse según los procedimientos familiares por el experto, tal como por ejemplo mediante ozonización con glicólisis posterior, epoxidación con apertura de anillo posterior mediante por ejemplo alcoholes o hidroformilación y reducción posterior con hidrógeno.

45 En otra forma de realización de la presente invención se usan los compuestos de H ácido aislados de materias primas renovables o preparados a partir de las mismas con una funcionalidad >1 y/o los ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos en mezcla con los polioles no de base biológica habituales a base de poliéter, poliéster y/o polieteréster, que pueden obtenerse por las empresas Bayer AG, BASF AG etc.

La proporción de materias primas de base biológica debía no superar preferentemente el 7 %, con respecto a la carbodiimida de base biológica.

5 Las carbodiimidias de base biológica de acuerdo con la invención pueden prepararse a este respecto preferentemente a través de la reacción al menos de una carbodiimida con al menos un compuesto de H ácido aislado de materias primas renovables o preparado a partir de las mismas con una funcionalidad >1 y/o el éster de ácido hidroxicarboxílico a temperaturas entre 20 °C y 200 °C, preferentemente 80 - 90 °C, en masa y/o en solución en presencia o en ausencia al menos de un catalizador.

10 Es objeto de la presente invención además un procedimiento para la preparación de las carbodiimidias de acuerdo con la invención, según el cual se hace reaccionar al menos una carbodiimida con al menos un compuesto de H ácido aislado de materias primas renovables o preparado a partir de las mismas con una funcionalidad >1 y/o el éster de ácido hidroxicarboxílico y eventualmente polioles no de base biológica a base de poliéter, poliéster y/o poliésteréster a temperaturas entre 20 °C y 200 °C, preferentemente 80 - 90 °C, en masa y/o en solución
15 eventualmente en presencia de un catalizador.

Para la reacción en solución se usan preferentemente como disolventes tolueno, xileno, acetato de etilo, acetato de butilo y/o metiletilcetona, prefiriéndose para la reacción, dependiendo del disolvente, temperaturas de 80 - 120 °C.

20 Como catalizadores se tienen en cuenta todos los catalizadores conocidos para esta reacción. Se prefieren para ello: aminas terciarias, compuestos de estaño solubles en la matriz, tal como por ejemplo dilaurato de dibutil-estaño, compuestos de titanio, tal como por ejemplo titanatos alcalinos y/o sin embargo compuestos de plomo, bismuto y/o cinc.

25 Las carbodiimidias así obtenidas modificadas (de base biológica) cumplen el criterio de un producto "verde".

La proporción de la carbodiimida con respecto al compuesto de H ácido o bien al éster de ácido hidroxicarboxílico asciende preferentemente a de 5:95 a 95:5, preferentemente a de 7:93 a 60:40, de manera especialmente preferentemente a de 7:93 a 50:50.

30 La reacción del compuesto de H ácido o bien del éster de ácido hidroxicarboxílico con la carbodiimida se realiza a este respecto preferentemente a temperaturas de 20 °C a 200 °C, preferentemente de 25 °C a 150 °C, de manera especialmente preferente de 80 °C a 120 °C, pudiendo ascender el tiempo de mezclado a de 0,1 min a 360 min, preferentemente a de 1 min a 180 min, de manera especialmente preferente a de 5 min a 120 min.

35 Las carbodiimidias de acuerdo con la invención son adecuadas de manera excelente como aceptor para ácidos carboxílicos libres y se usan por tanto preferentemente como estabilizadores frente a la degradación hidrolítica de compuestos que contienen grupos éster, por ejemplo polímeros que contienen grupos éster, por ejemplo productos de policondensación, tales como por ejemplo poliésteres termoplásticos, tal como poli(tereftalato de etileno) y
40 poli(tereftalato de butileno), poliésterésteres, poliamidas, poliesteramidas, policaprolactonas así como resinas de poliéster insaturadas y poliésterésteres, tal como por ejemplo copolímeros de bloque de poli(tereftalato de etileno) o poli(tereftalato de butileno) y policaprolactona y productos de poliadición, por ejemplo poliuretanos, poliureas y elastómeros de poliuretano-poliurea que contienen grupos éster.

45 Estos compuestos que contienen grupos éster se conocen en general. Sus sustancias de partida, procedimientos de preparación, estructuras y propiedades se han descrito de manera múltiple en la bibliografía convencional. Debido a la buena solubilidad en los componentes estructurales para la preparación de poliuretanos y a la buena compatibilidad con los poliuretanos formados son adecuadas las (poli)carbodiimidias de acuerdo con la invención en particular como estabilizadores frente a la degradación hidrolítica de poliuretanos, preferentemente elastómeros de poliuretano compactos o celulares y en particular poliuretanos termoplásticos así como elastómeros celulares o compactos.

50 Por tanto, objeto de la presente invención es además el uso de las carbodiimidias de acuerdo con la invención en aplicaciones de poliuretano, para espuma dura/revestimientos, espuma blanda, CASE (*coatings adhesives sealants elastomers*), termoplásticos, para la protección frente a la hidrólisis, en aplicaciones de lubricantes, tal como por ejemplo aceites a base de ésteres, en aceites para transformadores y para la reticulación de poliuretanos.

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

60 Ejemplos de realización

Ejemplo 1: preparación de la carbodiimida A de base biológica (de acuerdo con la invención)

65 Se dispusieron bajo nitrógeno 101,0 g de Stabaxol® P220, una carbodiimida polimérica a base de tetrametilxililendiisocianato (contenido de NCN de aprox. el 14 %) y se calentaron hasta 100 °C.

Se añadieron 41,0 g de polietilenglicol-(monometiléter) con el OHZ (índice de OH) = 165,7 y 38,5 g de Soyol® R2-052-C (poliesterpoliol de base biológica de la empresa Urethane Soy Systems = biopoliol) con el índice de OH 65,2. A continuación se agitó aún durante 330 min, se asentó durante la noche y al día siguiente se calentó hasta 120 °C y se agitó aún durante 240 min a 120 °C. La proporción de biopoliol asciende al 21 %.

5

Degradación ácida con esta carbodiimida A de base biológica

Tal como se sabe puede comprobarse la acción de un agente protector frente a la hidrólisis a base de carbodiimidas estéricamente impedidas en poliesterpolioles líquidos por medio de degradación ácida.

10

La acción de la carbodiimida de base biológica se comprobó en el poliesterpoliol de base biológica (Soyol® R2-052-C de la empresa Urethane Soy Systems = biopoliol).

15

A 100 °C se introdujo mediante agitación el 2 % o bien el 4 % de la carbodiimida A de base biológica mencionada anteriormente (muestras (A)) en el biopoliol y se midió regularmente el índice de acidez. Los resultados están representados en la figura 1.

20

En los dos casos puede distinguirse claramente la degradación ácida. La acción de la carbodiimida de base biológica es con ello comparable con la carbodiimida de base no biológica Stabaxol® P 200 (muestras (C)), véase la figura 1, que contiene para la comparación también el 1 % y el 2 % de (C) (Stabaxal® P 200).

Ejemplo 2: preparación de la carbodiimida B de base biológica (de acuerdo con la invención)

25

Se dispusieron bajo nitrógeno 200 g de Stabaxol® P 220, una carbodiimida polimérica a base de tetrametilxililendiisocianato (contenido de NCN de aprox. el 14 %) y se calentaron hasta 140 °C.

Se añadieron 238 g de Agrol 2.0, un polioliol de base biológica de la empresa Cargill con el índice de OH 74,5.

30

A continuación se agitó hasta que el contenido de NCO se redujo hasta cero. La proporción de biopoliol ascendía al 54 %.

Degradación ácida con esta carbodiimida B de base biológica

35

La acción de la carbodiimida B de base biológica se comprobó en el poliesterpoliol de base biológica (Soyol® T 22-60-C de la empresa Urethane Soy Systems = biopoliol).

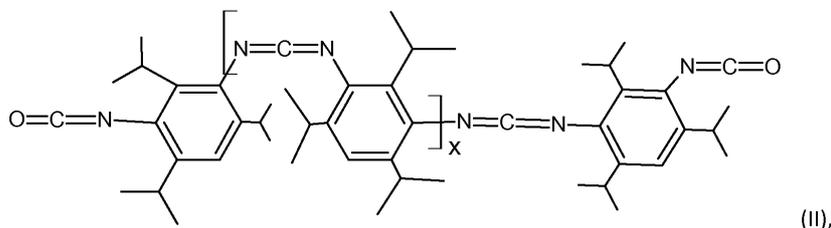
40

A 100 °C se introdujo mediante agitación el 1 % o bien el 2 % de la carbodiimida B de base biológica mencionada anteriormente (muestras (A)) en el biopoliol y se midió regularmente el índice de acidez. Los resultados están representados en la figura 2. En los dos casos puede distinguirse claramente la degradación ácida.

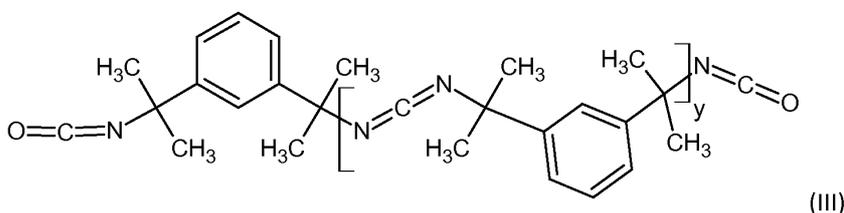
La acción de la carbodiimida de base biológica es con ello comparable con la carbodiimida de base no biológica Stabaxol® P 200 (muestras (C)), véase la figura 2, que contiene para la comparación también el 1 % y el 2 % de (C) (Stabaxol® P 200).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la estabilización frente a la degradación hidrolítica de compuestos que contienen grupos éster, **caracterizado por que** se usan carbodiimidas de base biológica, que pueden obtenerse a partir de la reacción de al menos una carbodiimida de fórmula (II)



- con $x = 1$ a 50, preferentemente 2-20,
y/o de fórmula (III)



- con $y = 1$ a 20, preferentemente 2-8 y/o una carbodiimida a base de isoforondiisocianato y/o dicitlohexilmetan-4,4'-di-isocianato (H12-MDI (MDI hidrogenado), con al menos un compuesto de H ácido aislado de materias primas renovables o preparado a partir de las mismas, con una funcionalidad >1 y más de 4 átomos de carbono, seleccionado del grupo talloil, aceite de colza o aceite de soja, a temperaturas de entre 20 °C y 200 °C en masa y/o en solución eventualmente en presencia de un catalizador.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** éstos contienen adicionalmente polioles no de base biológica a base de poliéter, poliéster y/o polieteréster.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** la reacción se realiza a temperaturas de 20 °C a 200 °C, preferentemente de 25 °C a 150 °C, de manera especialmente preferentemente de 80 °C a 120 °C, en donde el tiempo de mezclado puede ascender a de 0,1 min a 360 min, preferentemente a de 1 min a 180 min, de manera especialmente preferente a de 5 min a 120 min.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** en el caso de los compuestos que contienen grupos éster se trata de productos de policondensación, preferentemente poliésteres termoplásticos, de manera especialmente preferente poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno), polieterésteres, poliamidas, poliesteramidas, policaprolactonas así como resinas de poliéster insaturadas y polieterésteres, preferentemente copolímeros de bloque de poli(tereftalato de etileno) o poli(tereftalato de butileno) y policaprolactona y productos de poliadición, preferentemente poliuretanos, poliureas y elastómeros de poliuretano-poliurea que contienen grupos éster.

Fig. 1

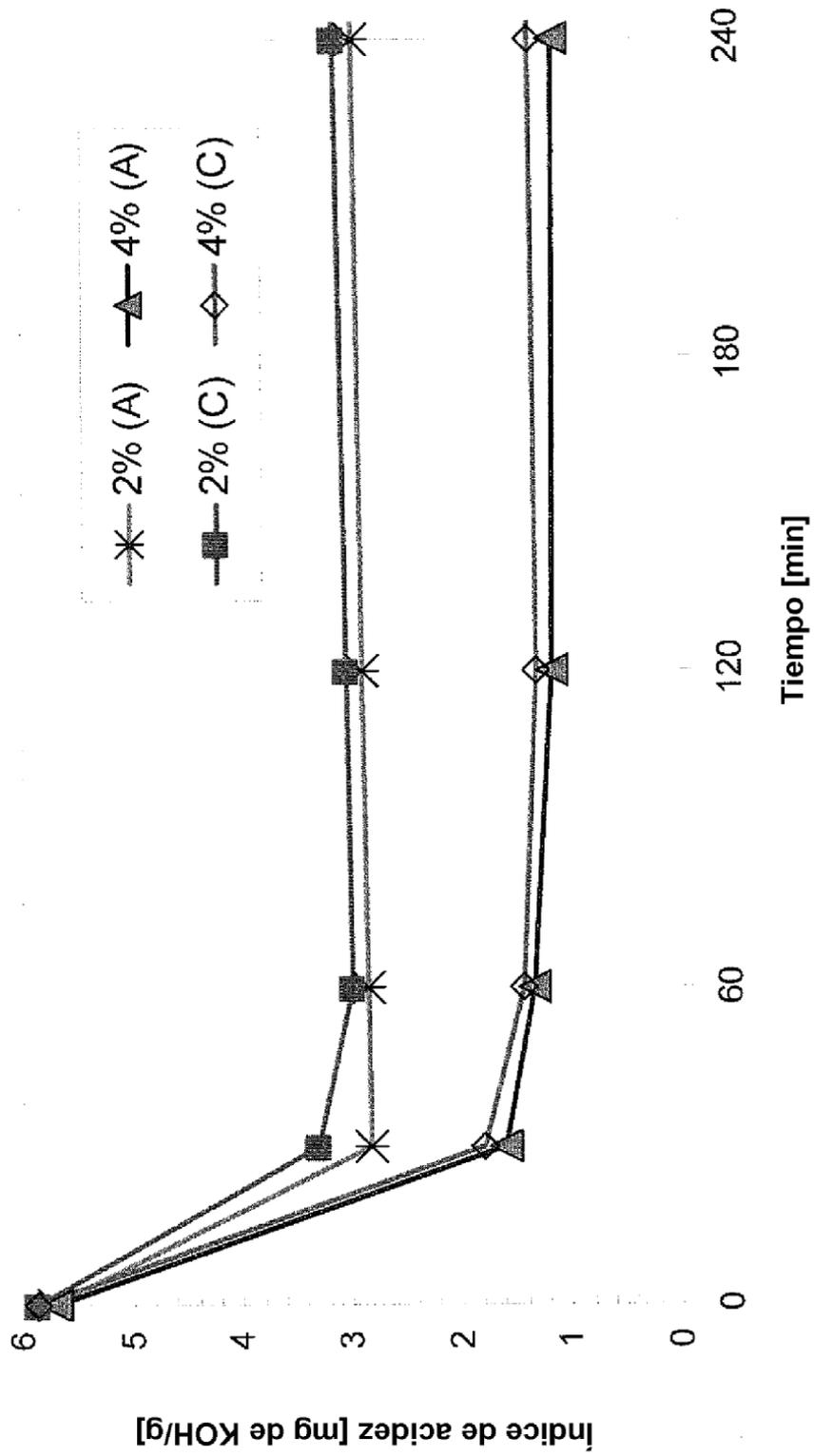


Fig. 2

